Untersuchungen der Reizstärken saurer, kochsalzhaltiger und chlorierter Badewässer am Kaninchenauge

Klaus Schmid

1979

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545801_0032

Aus dem Institut für Medizinische Balneologie und
Klimatologie der Universität München
Vorstand: Prof. Dr. Drexel

Untersuchungen der Reizstärken saurer, kochsalzhaltiger und chlorierter Badewässer am Kaninchenauge

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde in der Zahnheilkunde
der Ludwig Maximilians-Universität zu München.

vorgelegt von
Klaus Schmid
aus München

1978

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät

der Universität München

Berichterstatter:	Prof. Dr. M. Drexel
Mitberichterstatter:	Dipl.phys. K. Dirnagl
Dekan:	Prof. Dr. W. Spann

Tag der mündlichen Prüfung: 6.3.1979

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

DISSERTATIONS– UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Inhaltsverzeichnis:

1.	Einleitung	4
2.	Fragestellung der Arbeit	4
2.1.	Diskussion der Arbeitsmethode	5
3.1.	Versuchstiere	6
3.2.	Anatomie des Auges	6
3.3.	Feinbau der Bindehaut (Conjunctiva)	8
4.	Operationstechnik	9
4.1.	Anästhesie	9
4.2.	Operationsablauf	9
4.3.	Desinfektion	11
4.4.	Bemerkung zur Kanülenspitze	11
5.	Versuchsanordnung	13
5.1.	Versuchsdauer	13
5.2.	Menge der Versuchsproben	13
5.3.	Ablauf des Versuchs	13
6.	Auswertungsmethode	15
6.1.	Fotografie	15
6.2.	Bewertung der Fotografie	15
6.3.	Fehlermöglichkeiten	15
7.	Diskussion der Reizung	16
7.1.	Möglichkeiten der Reizung	16
7.2.	Einteilung der Reizung	16
7.3.	Zusätzliche Kriterien	16
8.	Untersuchung der Wässer Edelmannweiher, Knappensee Nordsee	18
8.1.	Beurteilung der Wässer	18
8.2.	Zusammenfassung der Beurteilung	18
8.3.	Ergebnisse	19
8.3.1.	Edelmannweiher	19

8.3.2. Knappensee 19
8.3.3. Nordsee 19
8.4. Zusammenfassung 20
8.5. Tabelle 20
8.6. Diskussion 21
8.7. Anhang 1: Analyse der Wässer 23

9. Reizuntersuchung mit Sole 26
9.1. Beurteilung der Sole 26
9.1.1. 4%ige Sole 26
9.1.2. 3%ige Sole 26
9.1.3. 2%ige Sole 27
9.2. Sole mit Chlorzusatz 28
9.3. Diskussion 28
9.4. Tabellen 30
9.5. Anhang 2: Analyse der Rheinfeldener Sole 32
9.6. Anhang 3: Chemische Darstellung der Chlorsolelösung 33

10. Reizuntersuchungen mit Chlorwasser 34
10.1. Einleitung 34
10.2. Darlegung der Problematik 35
10.2.1. Zugelassene Desinfektionsmittel 35
10.2.2. Reaktion Cl_2 - H_2O 36
10.2.3. Freies wirksames Chlor 36
10.2.4. Verschmutzung der Badewässer mit organischen Belastungsstoffen 36
10.2.5. Gebundenes wirksames Chlor 37
10.2.6. Reizung durch Chlor 37
10.3. Stickstoffverbindungen im Badewasser 38
10.4. Chloramine 39
10.5. Monochlorharnstoff 41
10.6. Ergebnisse 42
10.6.1. Reines Cl-Wasser 42
10.6.2. Cl-Amine 42
10.6.3. Cl-Harnstoff 42
10.7. Tabellen 44
10.8. Ergebnisvergleich und Diskussion 47

10.9. Bilderbeispiele 53

11. Allgemeine Diskussion der Arbeitsmethode 56

12. Zusammenfassung 57

13. Literaturverzeichnis 58

1. Einleitung

Für die praktische Medizin ist es von großer Wichtigkeit, exakte Daten über die Reizbarkeit der menschlichen Haut zu erhalten. Da dies jedoch mit einem gewissen Risiko für den Probanden verbunden ist, benutzt man zu Untersuchungen mit reizenden Versuchslösungen gerne die Schleimhäute von Versuchstieren. Speziell im Bereich der Augenheilkunde ist es von großer Bedeutung, genaue Aussagen über die Reizstärke vieler Medikamente zu erhalten, die neben ihrer Heilwirkung meist auch toxische Nebenwirkungen haben. Für eine sichere Grenzziehung zwischen Toxizität und Heilkraft bedarf es jedoch genauer Daten über Wirkungstiefe und Einwirkzeit proportional zum erhofften Ergebnis. So können Arzneien bis zu bestimmten Konzentrationen heilend, darüber hinaus toxisch wirken. Bei auf der Epidermis aufgebrachten Proben ist dieses qualitative und quantitative Problem des Versuchsaufbaues leicht durch Pflaster und Salben zu lösen. Bei Schleimhäuten treten jedoch folgende Schwierigkeiten auf:

1/ Da jede Schleimhaut leicht austrocknet, muß sie vom Körper ständig befeuchtet werden, was bei aufgebrachten Probeflüssigkeiten zu schwer kontrollierbaren Verdünnungen führt.

2/ Da Schleimhäute sehr empfindlich sind, besitzt der Körper spezielle Schutzvorrichtungen wie z.B. am Auge einen sofortigen Lidschlag auf die leichtesten Berührungsreize.

3/ Weiterhin ist das meist kleine und schwer zugängliche Arbeitsfeld zu berücksichtigen, das sowohl bei der Einbringung der Probeflüssigkeit, als auch bei der Objektivierung der Ergebnisse einige Probleme aufwirft.

2. Fragestellung der Arbeit

Die mir als Dissertationsarbeit gestellte Aufgabe umfaßte Reihenuntersuchungen mit Badewässern bzw. Solelösungen an Kaninchenaugenschleimhäuten. Es sollte deren Reizwirkung auf das Auge erforscht werden, bzw. Konzentrationen gefunden werden, die noch als unschädlich anzusehen sind. Da zur Bewältigung dieser Aufgabenstellung keine geeignete Arbeitsmethode in der Literatur zu

finden war, wurde im Balneologischen Institut durch die Doktoranden Allgayer (1) und Korzinek (12) zuerst ein neues Arbeitsverfahren entwickelt. Die Schwierigkeit der Untersuchung bestand darin, eine genau dosierbare Menge an Probeflüssigkeit kontinuierlich in das Auge einzubringen, ohne daß dieses mechanisch gereizt wird. Sinn des Versuchsaufbaues ist es, Zustände, wie sie bei einem normalen Badebetrieb vorkommen, also eine ständige Benetzung des Auges mit Flüssigkeit, im Labor nachzuvollziehen und dadurch möglichst genaue Daten über Reizintensität proportional zum reizenden Medium und zur Reizdauer zu erhalten. Meine Aufgabe bestand in der Erprobung dieser neuen Methode nach Allgayer und Korzinek an möglichst vielen Tieren, sowie einer genauen Aussage über Schleimhautveränderungen bestimmter Badewässer am Auge.

2.1. Diskussion der Arbeitsmethode

1/ Landsteiner und Jackobs (14) injizierten ihren Versuchstieren mehrmals eine bestimmte Menge an Probeflüssigkeit intracutan, und lasen nach einem konstanten Zeitraum die entstehende Reaktion ab.

2/ Schwartz und Peck (23) befestigen Streifen mit Probeflüssigkeit durchdränkten Verbandmaterials auf der Cutis, und beurteilten ebenfalls nach konstanter Zeit die entsprechende Reizung.

3/ Draize u. Woodard (6) beschreiben den naheliegensten Weg der Reizsetzung. Sie tropfen mit einer Pipette das Probematerial in gelöster Form in den unteren Konjunktivalsack des Versuchstieres, den man mit den Fingern aufspannt, ein.

Betrachtet mach diese Versuchsanordnungen genauer, so stellt man fest, daß sie den in der Balneologie auftretenden Problemstellungen nicht genügen. Sie sind entweder mit mechanischen Verletzungen vergesellschaftet, oder umständlich zu handhaben. Außerdem entfällt bei allen die, wie Leydhecker (15) es nennt, Scheibenwischeranlage des Auges, also der kontinuierliche Lidschlag mit

Tränensekretion.
Der Versuchsaufbau sollte eine gleichmäßige Benetzung der Mucosa mit dem Probemedium ermöglichen, sowie eine mechanische Läsion verhindern. Weiterhin muß eine Reproduzierbarkeit des Versuchs gesichert sein.
All diese Punkte erfüllt die von Allgayer und Korzinek entwickelte (nachstehend in Abschnitt 4. beschriebene) Methode, die mit ihrer Versuchsanordnung dem normalen Badebetrieb am nächsten kommt.

3.1. Versuchstiere

Die Versuche wurden mit Kaninchen durchgeführt. Kaninchen eignen sich hierfür sehr gut, da sie als Fluchttiere vom Wesen her ruhig sind (in der Haltung problemlos sind), sowie als Säugetiere ein dem Menschen verwandtes und fast gleich großes Auge besitzen. Die von mir ausgewählten Tiere waren gewöhnliche Stallkaninchen. Es wurde keine Auswahl an Geschlecht, Größe und Haarfarbe getroffen, so daß diese Tiere als repräsentativer Querschnitt einer normalen Kaninchenzucht betrachtet werden dürfen. Die von Allgayer und Krozinek zum Teil benutzten Albinotiere hatten sich als ungeeignet erwiesen, da sie einerseits zu unruhig andererseits körperlich zu anfällig waren, um den Vorteil der feineren Reizschwelle, der bei allen Albinos gegeben ist, ausnutzen zu können. Die Häufigkeit an Versuchsfehlern, bedingt durch das unruhige, bisweilen bösartige Verhalten der Tiere verfälschte nach Aussage meiner Vorgänger die Ergebnisse mehr, als die feinere Reizempfindlichkeit der Albinos an Genauigkeit eingebracht hätte.

3.2. Anatomie des Auges

Die Anatomie des Kaninchenauges (s. Abb. 1) ist derjenigen des menschlichen Auges ähnlich. Das Kaninchenauge besitzt jedoch eine Art dritten Lides, die sogenannte Nickhaut, die der Plica semilunaris beim Menschen entspricht. Ansonsten sind Lider und Auge des Kaninchen mit einer Bindehaut ausgekleidet, die der des Menschen voll entspricht (Waldeyer, 25). Diese sogenannte Tunica conjunctiva verbindet die Augenlider mit dem Bulbus Oculi. Sie hat Schleimhautcharakter, beginnt an der hinteren Lidkante, über-

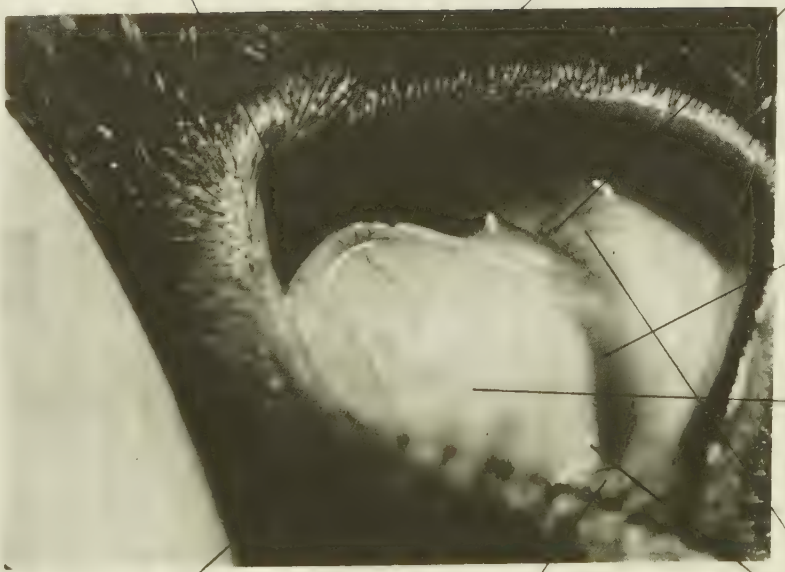


Abb. 1:
Farbige Wiedergabe mit deutlich sichtbarer Gefäßstruktur der Conjunctiva

zieht als Tunica conjunctiva palpebrarum die Rückfläche der Lider und schlägt sich unter Bildung des Bindehautscheitels (fornix conjunctivae superior und inferior) auf die Sklera um, die sie als Tunica conjunctiva bulbi bis zum Rand der Hornhaut (cornea) überkleidet. Mit dem Tarsus ist sie fest verwachsen. Im Bereich des Septum orbitale, des Fornix conjunctivae und der Tunica conjunctiva bulbi ist sie locker mit der Unterlage verbunden und bildet Reservefalten für die Bewegung des Augapfels und der Lider. Die Tunica conjunctiva palpeprarum et bulbi begrenzt einen kapillaren Spalt, den Bindehaut- oder Conjunctivalsack. Im lateralen Teil des Fornix conjunctivae superior münden die Tränendrüsen. Von dort wird die Tränenflüssigkeit in den kapillaren Bindehautsack zum Tränensee geführt. Im medialen Augenwinkel liefert die Bindehaut die Plica seminularis und Caruncula lacrimalis. Die Conjunctiva palpebrarum wird von der mittleren Lidarterie versorgt, die Conjunctiva bulbi erhält ihre Versorgung aus den vorderen Ciliararterien. Sie sind bei Bindehautentzündungen erweitert (Waldeyer, 25).

3.3. Feinbau der Bindehaut (Conjunctiva)

Einwärts von der Lidkante findet sich, wie am freien Lidrand, noch eine schmale Zone unverhornten geschichteten Plattenepithels, das in geschichtetes Zylinderepithel übergeht. Das letztere ist besonders im Fornix charakteristisch. Auf dem Bulbus weicht es geschichtetem Plattenepithel. In der Tunica propria kommen reichlich Plasmazellen und Lymphozyten vor, die im subconjunctivalen Bindegewebe zu einzelnen Noduli lymphatici zusammenfließen können.
Der Feinbau zeigt also, daß die Conjunctiva bulbi durch ihr Plattenepithel einen etwas derberen Aufbau besitzt, als die Conjunctiva palpebrarum (Zylinderepithel!), wodurch sich die verschiedene Reizempfindlichkeit, die sich bei den Versuchen ergab, erklären läßt.

4. Operationstechnik

Die Versuche wurden nach der von Allgayer (1) und Korzinek (12) entwickelten Methode durchgeführt. Sie besteht darin, den Kaninchen einen Silikonschlauch subcutan verlaufend so in den Bindehautsack einzupflanzen, daß über ihn ohne Reizung oder Beeinträchtigung für das Tier eine ständige Befeuchtung des Auges möglich ist (s. Abb. 2).
Vor Beginn der Operation werden die Kaninchen zuerst zur Beruhigung für mehrere Minuten in eine spezielle Box gesetzt, die sie mit der für die Operation notwendigen Umgebung vertraut macht. Ich bevorzugte hierfür einen fahrbaren Glastisch, wie er für die Bereitstellung von OP-Bestecken benutzt wird. Ein solcher Tisch ist leicht zu säubern, sowie während der Operation leicht zu bewegen.
Die Operation ist wie folgt durchzuführen:

4.1. Anästhesie

Haben sich die Tiere beruhigt, können sie vorsichtig mit einem Anaesthetikum betäubt werden. Ich benutzte hierfür Rompun (Fa. Bayer Leverkusen), da dieses Präparat bei geringer Gefahr für die kreislauflabilen Kaninchen eine wirkungsvolle Anästhesie bietet. Zusätzlich muß noch lokal anaesthesiert werden (z.B. mit Xylostesin sine vasokonstringens), da wegen der erwähnten Kreislauflabilität keine genügend starke allgemeine Analgesie erreicht werden kann, ohne das Leben der Tiere zu gefährden. Die Dosierung von Rompun ist nach Größe, Alter und Erregungszustand der Tiere sehr verschieden und muß ständig neu ermittelt werden; sie schwankt zwischen 2 und 5 ml pro Tier. Für das Lokalanaesthetikum genügen 3 Depots, die entlang der späteren Schlauchführung subcutan appliziert werden, sowie ein paar Tropfen, die direkt ins Auge geträufelt werden.

4.2. Operationsablauf

Nach erfolgter Anaesthesie werden mit Hilfe einer gebogenen Schere alle Haare auf der betreffenden Kopfseite entlang der späteren Stichführung entfernt. Der Tränensack wird sodann mit den

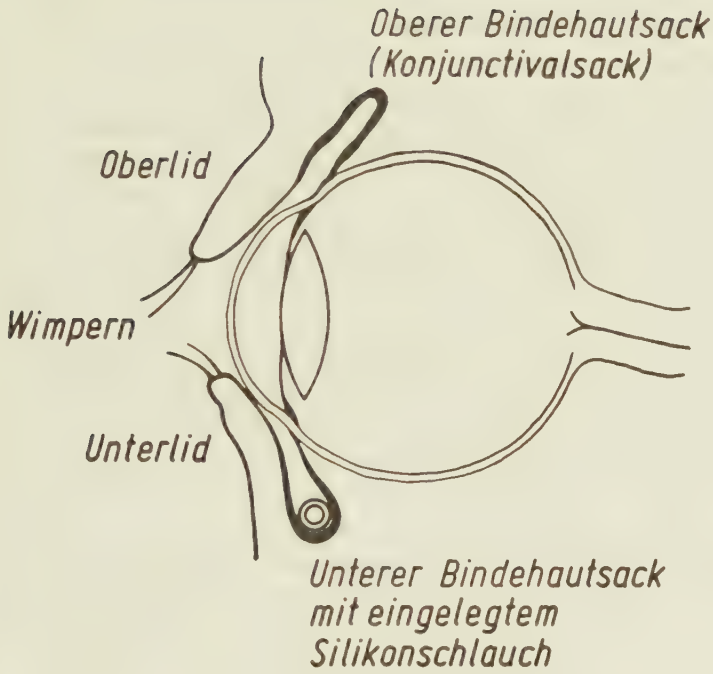


Abb.2 Lage des Silikonschlauches im unteren Bindehautsack

Fingern aufgespreizt; nun wird eine Kanüle mit einem Lumendurchmesser von 1 mm am distalen Ende des Tränensackes nahe der Umschlagfalte eingestochen und nach hinten in Richtung Parotis subcutan vorgeschoben. Es sollte hierbei vermieden werden, daß die Nadel das Periost des Schädelknochens verletzt. Nach circa 2 cm wird die Kanüle nach außen durchgestoßen, sodann ein Silikonschlauch (Innendurchmesser circa 0,5/mm) durch sie hindurchgeschoben und zuletzt die Kanüle wieder zurückgezogen. Am Ende dieses Verfahrens befindet sich der Silikonschlauch subcutan so am Kaninchenkopf eingepflanzt, daß er von distal in den Fornix conjunctivae reicht, ohne die Conjunctiva palpebrae oder die Conjunctiva bulbi zu reizen. Zur besseren Verankerung des Schlauches wird dieser mit Hilfe derselben Technik noch unter der Kopfhaut zwischen die Ohren des Tieres hochgezogen und dort mit tiefgreifenden Stichen vernäht und fest verknotet. Die Haltbarkeit der Naht ist entscheidend für die Dauerhaftigkeit der Einpflanzung. Im günstigsten Fall ist mit einer Implantatdauer von 4-5 Wochen zu rechnen. Zuletzt wird das im Fornix liegende Schlauchende mit Hilfe einer spitzen Schere so gekürzt, daß es gerade nicht mehr aus dem medialen Augenwinkel ragt. Sobald die Kaninchen aus der Narkose erwachen, wird der Schlauch durch den wiedereinsetzenden Muskeltonus meist soweit zurückgezogen, daß er im distalen Fornixdrittel, circa 5 mm medial der Einstichstelle endet. Zuletzt werden alle Ein- und Ausstichwunden und Nahtstellen mit Merfen bestrichen, die Gängigkeit des Schlauches mit Hilfe von Augentropfen (z.B. Visadron) getestet, sowie die richtige Biegung des Schlauches im Auge überprüft.

4.3. Desinfektion

Die Desinfektion der Instrumente wurde mit reinem Alkohol durchgeführt. Bei tropfnasser Verwendung ergaben sich keine Entzündungen. Die Wunden heilten nach 3-4 Tagen komplikationslos ab.

4.4. Bemerkung zur Kanülenspitze

Die Kanülenspitze sollte möglichst so geschliffen werden, daß sie scharfe, schneidende Ränder aufweist. Dadurch entsteht zwar eine breitere Schnittwunde, es ergibt sich jedoch kein so hoher Wi-

derstand beim Durchschieben der Kanüle, was der Genauigkeit der Stichführung zugute kommt.

5. Versuchsanordnung:

5.1. Versuchsdauer

Die Versuchsdauer wurde anfangs zwischen einer halben und zwei Stunden variiert. Bei einer Infusionsdauer von mehr als zwei Stunden mit reinem Leitungswasser ergab sich bereits eine Rötung der Schleimhäute aufgrund einer starken Ionenausschwemmung des Auges durch das physiologisch gesehen relativ ionenarme Leitungswasser. Aus diesem Grunde, sowie wegen der nach zwei Stunden einsetzenden heftigen Abwehrreaktion der Tiere war eine längere Versuchsdauer nicht angebracht. Für eine vergleichende Beurteilung stellte sich eine Versuchsdauer von einer Stunde als die geeignetste heraus. Eine Rötung aufgrund des Leitungswassers konnte bei einer Stunde noch als sicher ausgeschlossen werden; auch nehmen die Tiere diese Zeitspanne noch ohne allzugroße Unruhe hin.

5.2. Menge der Versuchsproben

Die Menge der eingetropften Wasserproben betrug etwa 2-3 ml/ Stunde, entsprechend alle 10 Sec. ein Tropfen. Diese Flüssigkeitsmengen benetzte das Auge ständig, ohne es jedoch auszuspülen.

5.3. Ablauf des Versuches

Die Kaninchen werden in einen Kasten mit spezieller Haltevorrichtung für den Kopf des Tieres gesetzt. Nach einer Durchspülung des Schlauches mit physiologischer Kochsalzlösung, sowie der Entfernung von Schleimresten, wird der Schlauch mit Hilfe einer Injektionsnadel an eine Infusionsflasche mit Tropfenzähler angeschlossen, die etwa einen Meter hoch aufgehängt ist. Über die Sperrvorrichtung, sowie die Höhe der Flasche kann die Tropfenzahl genau einreguliert werden (s. Abb. 3). Vor und nach dem jeweiligen Versuch wird das Auge dreimal fotografiert. Anschließend wird das Kaninchen zurück in den Stall gesetzt und in bestimmten Zeitintervallen nachuntersucht.

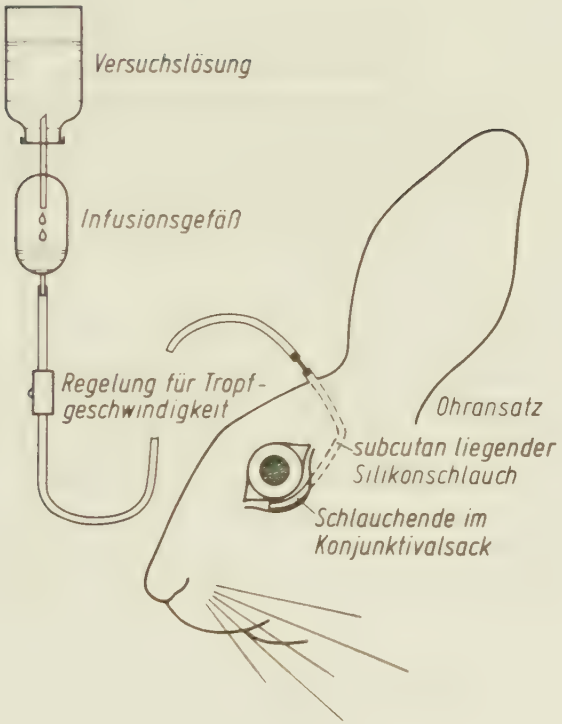


Abb. 3 Schema der Versuchsanordnung

6. Auswertungsmethode

6.1. Fotografie

Die Objektivierung der Versuchsergebnisse erfolgt durch Fotografie auf Kleinbild-Diafilm. Fotografiert wurde mit einer Spiegelreflexkamera (Exakta) mit Balgenvorsatz, womit sich ein Größenverhältnis von Objekt zu Bild von 1 zu 1 einstellen läßt. Um möglichst gleichbleibende Lichtverhältnisse zu erlangen, wurde mit einem Elektronenblitz der Leitzahl 44 (bei 17 Din Film) geblitzt, was bei einer Blitzentfernung von circa 80 cm und X-Kontakt Blende 8 ergab, was wiederum ausreichende Tiefenschärfe garantierte.

6.2. Bewertung der Fotografie

Ausgewertet wurden die Bilder nach Farbtiefe, sowie Anzahl und Stärke der Kapillargefäße im Verhältnis zu einem Nullwert, der durch reines Wasser bei gleicher Einwirkzeit erhalten wurde. Man kann an den so erhaltenen Bildern eine gesteigerte Kapillardurchblutung, die sich in einem makroskopischen Sichtbarwerden der betreffenden Gefäße äußert, genau verfolgen und erhält eine Fülle von dokumentarischem Bildmaterial, das sich im nachhinein noch genau auswerten läßt.

6.3. Fehlermöglichkeiten

Die reine Farbtiefe des betreffenden Schleimhautbezirks, flächenhaft betrachtet, kann nur bedingt zu einer Analyse herangezogen werden, da hier zu viele Unsicherheitsfaktoren, wie etwa verschiedene Beleuchtungsstärke oder unterschiedliche Farbschichtdicke des Filmes, das Ergebnis verfälschen können. Speziell durch verschiedene Belichtungsstärken (bei unterschiedlichem Einfallswinkel des Blitzlichtes), läßt sich z.B. ein und dasselbe Rot von Orange bis Violett manipulieren.

7. Diskussion der Reizung

7.1. Möglichkeiten der Reizung

Es können gereizt werden:

1. Die Conjunctiva des Augenlides = Conjunctiva palpebrae
2. Die Nickhaut = Conjunctiva semilunaris
3. Die Conjunctiva des Augapfels = Conjunctiva bulbi

Das Augenlid hat mit seinem Zylinderepithel die feinste Schleimhautauskleidung. Es tritt daher zuerst hier eine Rötung auf, die dann auf die etwas derbere Nickhaut übergreift. Bei intensiver Reizung (z.B. bei ätzenden Substanzen) kommt es zu einer Schwellung der submucösen Schleimhautschichten, sowie einer starken Rötung. Bei stärkerer Reizung reagiert auch das derbere Plattenepithel der Conjunctiva bulbi durch eine Hyperämie, was zu einer Rötung des Augenweißes führt. Schwellung der Schleimhaut und Rötung der Conjunctiva bulbi treten verzögert auf, da sie eine massive Abwehrreaktion des Organismus auf eindringende Schadstoffe darstellen.

7.2. Einteilung der Reizung

Die Reizstärke kann somit nach Art der Rötung und Schwellung in 5 Grade eingeteilt werden:

0. keine nachweisbare Rötung oder Schwellung
1. schwache Rötung der Conjunctiva palpebrae
2. Rötung der Conjunctiva palpebrae sowie schwache Rötung der Nickhaut
3. Rötung der Conjunctiva bulbi und leichte Schwellung der Lider
4. Starke Rötung aller conjunctiven sowie starke Schwellung aller Lider.

7.3. Zusätzliche Kriterien

Zusätzlich zu diesen Kriterien der Reizung, wie Rötung und Schwellung, tritt noch eine lokale Erhöhung der Temperatur im Reizgebiet ein. Nach Broke (2) ist diese Temperaturänderung jedoch für eine Reizbeurteilung nicht sehr ergiebig, da es erstens sehr schwierig ist, diese Entzündungstemperatur exakt zu messen und

zweitens die Differenzen so minimal sind, sowie einer so großen Streubreite unterliegen, daß ein genauer Vergleich nicht möglich ist. Ferner sind dabei viele Fehlerquellen zu berücksichtigen wie z.B. die unterschiedliche Rectaltemperatur bzw. Korntemperatur, oder die physiologischen Temperaturschwankungen während des Tages. Die Schwellung ist nach Brock ebenfalls nur sehr ungenau zu messen. Diese Tatsache, die sich bei meinen Versuchen vollauf bestätigte, führte dazu, daß die Schwellung in meiner Reizeinteilung nur unter groben Gesichtspunkten wie leicht und stark berücksichtigt wird.

Als ausschlaggebendes Kriterium für eine Reizung bleibt aus diesen Gründen nur die genaue Bestimmung der Rötung übrig. Da diese Rötung durch vermehrte Blutfüllung der Augenkapillaren bedingt ist, kann anhand einer genauen Bestimmung der Stärke und Anzahl dieser Gefäße eine relativ genaue Einteilung der Reizstärke erfolgen.

Zusätzlich zu diesen physiologischen Reizerscheinungen treten auch körperliche Abwehrmechanismen auf, wie etwa Zwinkern der Augenlider und Strampeln der Tiere bis hin zum ständigen Schließen des Auges.

8. Untersuchung der Wässer Edelmannweiher (E) Knappensee (K) und Nordsee (N)

Als einführende Arbeit hatte ich die Aufgabe, Daten über die Reizwirkung von Wässern der drei oben genannten Seen zu erarbeiten. Es sollte geklärt werden, inwieweit die Seen für einen öffentlichen Badebetrieb geeignet sind, bzw. ob mit Schädigungen der Schleimhäute zu rechnen sei.
Chemische und physikalische Eigenschaften der Wässer siehe Anhang 1.

8.1. Beurteilung der Wässer

Allen drei Wasserproben ist ein ziemlich niedriger, in natürlichen Wässern normalerweise nicht zu erwartender pH-Wert eigen. Dieser wird durch das Vorherrschen von Sulfatäquivalenten hervorgerufen, die aus der Oxidation von in Ton und Resterzen enthaltenem Pyrit stammen.
Im Falle des Knappensees ist durch Verkippen von Rotschlamm, der einen beträchtlichen Gehalt an Natriumionen aufweist, der pH-Wert deutlich erhöht. Wie zu erwarten, besteht eine Abhängigkeit zwischen pH-Wert und gelösten Eisenionen. Der Kaliumpermanganatverbrauch liegt bei allen Wässern unter dem für Trinkwasser geforderten Höchstwert von 12 mg/kg. Es kann daher das Vorliegen größerer Mengen gelöster organischer Stoffe (z.B. Huminsäure, Öle, organischer Schadstoffe) ausgeschlossen werden.

8.2. Zusammenfassung der Beurteilung

Zusammenfassend kann gesagt werden:

1/ Allen Gewässern sind niedrige pH-Werte zu eigen, besonders beim Nordsee, etwas geringer beim E. und K.

2/ Bei N. und K. sind erhöhte Mineralstoffwerte (speziell Eisen bei N) zu berücksichtigen.

3/ E. weist im Gegensatz dazu nur geringe Mineralstoffkomponenten auf.

8.3. Ergebnisse:

Die Untersuchungen wurden an 8 Kaninchen durchgeführt. Die Versuchsdauer wurde zwischen 1 und 2 Stunden gewechselt. Die Versuche wurden nach den in den Abschnitten 4, 5 und 6 dargelegten Kriterien vorgenommen. Jedes Wasser wurde an 8 Kaninchen getestet (s. Abb. 4).

8.3.1. Edelmannweiher:

Das Wasser erzeugt selbst bei zwei Stunden Versuchsdauer keine Rötung der Schleimhäute. Die Tiere zeigen keine Abwehrreaktionen. Insgesamt läßt dieses Wasser keine Unterschiede zu normalem Leitungswasser erkennen, sowohl in Bezug auf eine Rötung, wie auch einer psychischen Reaktion (s. Abb. 4, o).

8.3.2. Knappensee:

Das Wasser des Knappensees hinterläßt bei einer längeren Reizdauer (1-2 Std.) eine schwache Rötung, aber keine Schwellung. Bei Einwirkzeiten bis zu einer Stunde läßt sich keine sichtbare Rötung nachweisen. Eine Abwehrreaktion der Tiere ist selbst nach zwei Stunden nicht vorhanden. Insgesamt erzeugt der Knappensee eine leichte Reizung, die jedoch von den Tieren gut toleriert wird (s. Abb. 4, ▲).

8.3.3. Nordsee:

Das Wasser des Nordsees ruft je nach Einwirkzeit eine mittelstarke bis starke Rötung mit deutlich sichtbarer Schwellung der Nickhaut hervor. Bis zu einer Stunde zeigt sich eine mittelstarke Rötung des Augenlides und der Nickhaut. Bei Einwirkzeiten über einer Stunde ergibt sich eine starke Rötung des Augenlides und der Nickhaut, jedoch keine Rötung der Conjunctiva bulbi. Die Schwellung der Nickhaut ist deutlich sichtbar, sie beträgt etwa das 2-fache der normalen Dicke. Die Tiere zeigen auch mittelstarke Abwehrreaktionen: Nach anfänglichem Zwinkern wird das Auge schließlich ganz geschlossen. Nach ca. einer Stunde werden die Tiere unruhig und beginnen zu strampeln. Insgesamt bedingt der Nordsee eine mittelstarke bis starke Reizung sowohl physiologischer wie auch reflektorischer Art (s. Abb. 4, ★).

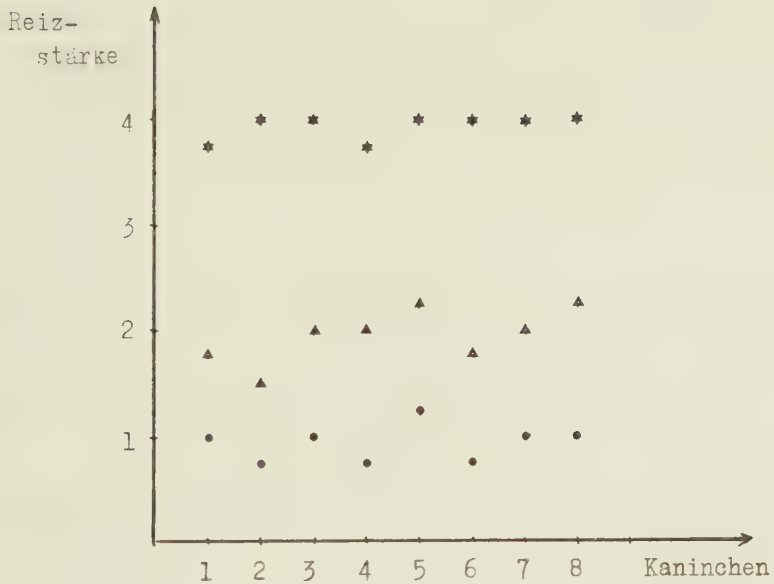


Abb. 4 Ergebnis der Reizuntersuchung mit N, K und E an jeweils 8 Kaninchen.

Abszisse: Nummer der Tiere
Ordinate: Ermittelte Reizstärke

✱ = Nordsee
▲ = Knappensee
● = Edelmannweiher

8.4. Zusammenfassung

Es bestehen starke Unterschiede in der Reizstärke dieser drei Wässer. Betrachtet man die chemischen Grundwerte so kann man folgende Zuordnung vornehmen:

N: Niedriger pH + hoher Mineralstoffgehalt = sehr starke Reizung.
K: Mittlerer pH + hoher Mineralstoffgehalt = mittlere Reizung.
E: Höherer pH + geringer Mineralstoffgehalt = keine Reizung oder schwache Reizung.

8.5. Tabelle

Stellt man das Ergebnis tabellarisch dar, so ergibt sich folgendes Bild:

	Edelmannw.	Knappensee	Nordsee
keine Reaktion	bis 2 Std.	bis 1 Std.	
schwache Reaktion		1-2 Std.	bis 1/2 Std.
starke Reaktion			1-2 Std.
sehr starke Reaktion			2 Std.

stark umrandet = gleiche Zeiteinheit

8.6. Diskussion

Die mir zur Aufgabe gestellte Untersuchung der Wässer der drei Braunkohleseen Edelmannweiher, Kanppensee und Nordsee umfaßte ein weites Reizspektrum. Es waren Reizungen aller Intensitäten vorhanden. War das Wasser des E. innerhalb der für den Versuch verwandten Zeitspanne von maximal 2 Std. praktisch noch reizfrei, so traten beim Nordsee stärkste Reizungen schon nach relativ kurzer Zeit auf. Da ich Aussagen über die natürlichen Konzentrationen der drei Wässer erstellen sollte, schob sich hier das Problem vergleichender, objektiver Ergebnisse besonders stark in

den Vordergrund.
Bei der von mir angewandten Versuchsanordnung gibt es prinzipiell 2 Möglichkeiten der vergleichenden Beurteilung:

1. Man geht von einer konstanten Reizstärke, z.B. der Stärke 2 (deutliche Rötung) aus und ermittelt diejenige Konzentration der Ausgangssubstanz, die diesen Reiz setzt. Anschließend schließt man durch Vergleich der gefundenen Konzentrationen auf die ursprüngliche Reizstärke der unveränderten Wässer. Dieses Verfahren wird im zweiten Teil der Arbeit abgehandelt.

2. Man behält die natürlichen Konzentrationen bei und vergleicht die gefundenen Reizungen unterschiedlicher Stärke.

Da die Konzentrationen der drei Wässer vorgegeben waren, entschied ich mich für die zweite Beurteilungsmöglichkeit. Bei der Fragestellung, um wieviel nun eine Reizung stärker ist als eine andere, fließen unter Umständen doch subjektive Empfindungen mit in das Ergebnis ein. Es ist daher von großer Wichtigkeit zu wissen, in welcher Größenordnung diese subjektiven Störfaktoren der Beurteilung liegen, oder anders ausgedrückt, wie fein man die Reizeinteilung vornehmen darf, um mit der absoluten Aussage außerhalb der subjektiven Beeinträchtigung zu bleiben. In diesem Fall ergaben sich durch die erheblichen Reizstärkeunterschiede doch sehr eindeutige Aussagen. Die Unterschiede lagen hier nicht innerhalb einzelner Reizstufen, sondern nahe der extremen Endpunkte: E. nicht reizend, N. stark reizend! Die Einteilung des K. war etwas schwieriger, konnte aber doch auf Grund seiner eindeutig zwischen diesen beiden Wässern liegenden Reizstärke vorgenommen werden (S. Abb. 4). Weitere Fehlerquellen, wie unterschiedliches Geschlecht, unterschiedliches Alter und verschiedene Vorreizung der Augen durch die Operation lagen in so engem Rahmen, daß sich daraus keine wesentlichen Beeinträchtigungen der Ergebnisse ergaben. Eine Übersicht zur Beurteilung der Streubreite im Verhältnis zur absoluten Aussage der Reizunterschiede der 3 Wässer gibt Abb. 4. Die Beurteilung wurde subjektiv nach Gesamtbeurteilung des Auges und objektiv anhand von Farbdias, gegen Leitungswasser als Nullwert ermittelt.

8.7. Anhang 1: Analyse der Wässer

Aussehen der Proben:

K : farblos und klar
N : gelblich-braun; nach längerem Stehen braune Flecken
E : farblos und klar

Geruch der Proben:

K, N und E zeigten keinen besonderen Geruch.

pH-Wert:

(elektrometrisch gemessen bei 20°C)

K :	.....	5,49
N :	.....	2,53
E :	.....	3,28

Chemische Untersuchungen

Abdampfrückstand: (180°C)

K :	.....	3,478 g/l
N :	.....	3,472 g/l
E :	.....	486 mg/l

Glührückstand: (600°C)

K :	.....	3,326 g/l
N :	.....	2,848 g/l
E :	.....	374 mg/l

Glühverlust: (180°C —— 600°C)

K :	.....	152 mg/l
N :	.....	624 mg/l
E :	.....	112 mg/l

Oxidierbarkeit: ($K\ Mn\ O_4$)

K : ..... 6,280 mg/kg
N : ..... 7,567 mg/kg
E : ..... 3,383 mg/kg

In einem Liter des Wassers sind enthalten:

K :

	Milligramm mg	Millival mval	Millival-% mval-%
Kationen:			
Natrium (Na^+)	537,0	23,358	54,06
Kalium (K^+)	53,1	1,358	3,14
Calcium (Ca^{2+})	338,1	16,871	39,05
Magnesium (Mg^{2+})	19,3	1,588	3,68
Eisen (Fe^{2+})	0,84	0,030	0,07
Summe:	948,34	43,205	100,00
Anionen:			
Chlorid (Cl^-)	31,88	0,899	1,88
Nitrat (NO_3^-)	3,45	0,056	0,12
Sulfat (SO_4^{2-})	2255,8	46,966	98,01
Summe:	3239,47	47,921	100,01

N :

Kationen:			
Natrium (Na^+)	8,04	0,350	0,99
Kalium (K^+)	4,52	0,116	0,33
Calcium (Ca^{2+})	324,9	16,213	45,81
Magnesium (Mg^{2+})	81,56	6,709	18,96
Eisen (Fe^{2+})	335,1	12,001	33,91
Summe:	754,12	35,389	100,00

Anionen:

Chlorid (Cl^-)	25,42	0,717	1,80
Sulfat (SO_4^{2-})	1876,0	39,058	98,20
Summe:	2566,54	39,775	100,00

In einem Liter des Wassers sind enthalten:

E :

	Milligramm mg	Millival mval	Millival-% mval-%
Kationen:			
Natrium (Na^+)	4,71	0,205	3,32
Kalium (K^+)	5,16	0,132	2,14
Calcium (Ca^{2+})	81,00	4,042	65,43
Magnesium (Mg^{2+}).....	18,22	1,499	24,26
Eisen (Fe^{2+})	8,38	0,300	4,86
Summe:	117,47	6,178	100,01
Anionen:			
Chlorid (Cl^-)	9,31	0,263	3,77
Sulfat (SO_4^{2-})	322,5	6,714	96,23
Summe:	449,28	6,977	100,00

9. Reizuntersuchungen mit Sole

Es handelte sich um eine Probe der Rheinfeldner-Salinen. Die Sole wurde in ungefähr 30%iger Konzentration geliefert, und mußte mit Leitungswasser auf die entsprechenden Konzentrationen verdünnt werden.

9.1. Beurteilung der Sole

Analyse der Sole siehe Anhang 2, Seite 32.
Meine Aufgabe war es, diejenige Konzentration zu finden, die auf Schleimhäute nicht mehr reizend wirkt. Ich begann daher konzentrationsmäßig von oben, beginnend mit einer 4%igen Lösung.

9.1.1. 4%ige Sole

Die 4%-Lösung hatte noch eine stark reizende Wirkung. Die Kaninchen schlossen nach kurzer Zeit des Zwinkerns ihre Augen beharrlich, um sie erst nach Absetzen der Infusion wieder zu öffnen. Neben dieser stark brennenden Wirkung erzeugte die 4%-Sole auch eine Rötung der Stärke 2, die nach Absetzen der Infusion rasch wieder zurückgeht. Eine genaue Einreihung der Reizung ist jedoch schwierig, da durch das beharrliche Schließen des Auges die Messung stark beeinträchtigt wird. Die Infusionslösung wird aus dem Auge gepreßt und kann daher die Schleimhaut nicht vergleichbar lange gleichmäßig benetzen. Es steht jedoch fest, daß die 4%-Sole noch stark reizend wirkt, wobei die Reizung sofort nach Beginn der Infusion einsetzt.

9.1.2. 3%ige Sole

Die 3%-Lösung ist im Gegensatz zu 4% nur noch schwach reizend. Ein Brennen der Lösung im Auge scheint zwar noch vorhanden zu sein, wird jedoch nur durch häufigeres Zwinkern abgewehrt. Eine Rötung tritt nur bei längerer Versuchsdauer auf, und dann auch nur in einem leichten Ausmaß. Bis zu einer Dauer von 45 min. ist keine Rötung festzustellen, später nur eine geringe der Stärke 1. Die Tiere werden nur durch ein schwaches Brennen oder Jucken in ihrem Verhalten beeinträchtigt.

9.1.3. 2%ige Sole

Bei einer 2%-Lösung ergab sich kein Anhaltspunkt für eine Reizung mehr. Es tritt auch bei längeren Einwirkzeiten (2 Stunden) keine Rötung mehr auf, noch sind anderweitige Beeinträchtigungen festzustellen. Es konnte kein Unterschied zu Leitungswasser festgestellt werden.

Zusammenfassend lassen meine Untersuchungen, die an 9 Kaninchen durchgeführt wurden, den Schluß zu, daß die Reizschwelle bei der Rheinfeldner Sole zwischen 2% und 3% Salzgehalt liegt. Bei kurzer Anwendungsdauer (bis 1/2 Std.) kann eine 3%ige Lösung noch als physiologisch reizungsfrei betrachtet werden. Benötigt man eine sichere Reizfreiheit auch über einen längeren Zeitraum, so ist eine 2%ige Lösung notwendig (s. Abb. 5, Seite 30 und Abb. 6, Seite 31).

9.2. Sole mit Chlorzusatz

Unter Ausnutzung der Ergebnisse des vorhergehenden Versuches sollte ich als weiteren Punkt feststellen, wie sich eine chloristische Solelösung verhält. Hierzu wurde mir vom Institut für Wasserchemie und chem. Balneologie eine 2%ige Solelösung so mit Chlor versetzt, daß die Lösung 2 mg/l Gesamtchlor enthielt (s. Anhang 3). Die Arbeitsmethode wird im nächsten Kapitel noch genauer erläutert. Es zeigte sich, daß die geringe Menge Cl eine deutliche Reizerhöhung erzeugte. Die Reizung in Form einer Rötung hatte ein Ausmaß entsprechend einer gut 3%igen reinen Solelösung. Die Kaninchen zeigten hingegen ein Verhalten, wie bei einer knapp 4%igen Lösung. Sie zwinkerten und strampelten bei einer Versuchsdauer von mehr als einer halben Stunde. Da die Rötung hingegen proportional nicht so stark erhöht war wie die reflektorischen Reizerscheinungen, scheint die Cl Zugabe eine Schmerzerhöhung in Form eines Brennens zu bewirken.

9.3. Diskussion

Im zweiten Teil meiner Arbeit stellte sich das Problem bei einer zunehmenden Konzentrationsreihe denjenigen Punkt zu finden, an dem keine nachweisbare Reizung mehr auftritt. Die Versuche hierzu zeigten, daß der linear ansteigenden Konzentration auch eine konstant ansteigende Reizung zuzuordnen ist. Aus dieser Tatsache ergab sich die Möglichkeit, sowohl

1/ experimentell den gesuchten Punkt einzugrenzen, als auch
2/ ihn nachträglich graphisch zu ermitteln

Bei der Auswertung der Versuchsergebnisse der Solelösungen ergab sich dann auch eine Übereinstimmung des im Experiment gefundenen Bereichs, innerhalb dessen die Reizgrenze der Solelösung liegen muß, mit dem aus der Graphik (Abb.6) ermittelten Punkt der Reizgrenze. Versucht man nun experimentell den Reizgrenzbereich genau auf diesen Punkt zu reduzieren, so erhält man kein vernünftiges Ergebnis mehr, da sich dann die Fehlergröße des Versuchsaufbaues zu stark bemerkbar macht. Ein echter experimenteller Aussagegewinn geht in der Fehlergröße verloren. Aus diesem Grunde wurde hier auf die Bestimmung einer exakten Reizgren-

ze verzichtet und der Grenzbereich innerhalb ganzer Prozentzahlen festgelegt, was mit Sicherheit eine durch subjektive und objektive Fehlmessungen und Beurteilungen verfälschte Aussage ausschließt.

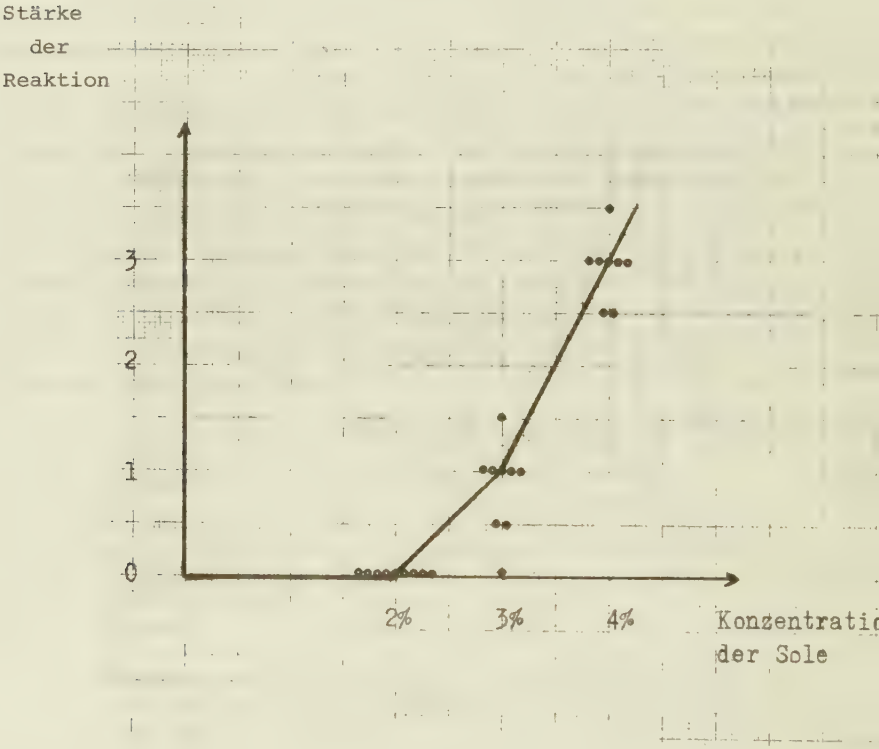
Im zweiten Teil der Soleversuche sollte nur eine orientierende Aussage über die Reizzunahme bei Chlorierung einer Solelösung gefunden werden. Als überraschendes Ergebnis stellte sich heraus, daß die Zugabe von Chlor eine Potenzierung des Reizes erzeugt. Zwei für sich betrachtet nicht reizende Lösungen (2 mg/l Cl sind, wie im nächsten Teil der Arbeit gefunden wurde, bei Kaninchen mit Sicherheit unterhalb der Reizschwelle), ergaben zusammen eine leicht bis mittelstark reizende Lösung. Daraus könnte geschlossen werden, daß zumindest eine der beiden Lösungen einen unterschwelligen Reiz setzt, der die Reizschwelle für die andere Lösungskomponente stark erniedrigt. Es wäre z.B. denkbar, daß das Chlor an der Zellw and der 'Mucosa'zelle doch eine so starke Läsion erzeugt, daß diese gegenüber dem osmotischen Reiz der Sole weniger widerstandsfähig wird.

9.4 Tabellen

Abb. 5: Tabellarische Darstellung der Reizstärke der Rheinfeldener Sole

Stärke der Reizung	2% Sole	3% Sole	4% Sole
0	keine Reaktion innerhalb von 2 Stunden	bis 45 min	bis 5 min
1		ab 45 min	5 - 15 min
2		bis 2 Std.	15 - 30 min
3			länger als 30 min

Abb. 6: Graphische Darstellung der Reizuntersuchung mit Rheinfeldener Sole bei konstanter Zeit 60 min



Abszisse: Konzentration der Sole

Ordinate: Reizstärke

9.5. Anhang 2

Analyse der Bohrlochsole von Rheinfelden

Kationen:		mg/l	M/1000	N/1000	N/1000%
Lithium	Li^{+}	6,25	0,9005	0,9005	0,016
Natrium	Na^{+}	125'000,0	5'437,1	5'437,1	98,41
Kalium	K^{+}	45,5	1,1636	1,1636	0,021
Calcium	Ca^{++}	1'406,8	35,099	70,198	1,27
Magnesium	Mg^{++}	184,8	7,5987	15,1974	0,275
Eisen	Fe^{++}/Fe^{+++}	3,0	0,0537	-	-
Kupfer	Cu^{++}	0,15	0,0023	-	-
		126'646,5		5'524,56	

Anionen:					
Chlorid	Cl^{-}	188'270,0	5'309,8	5'309,8	98,27
Sulfat	SO_4^{--}	4'204,5	43,7668	87,5336	1,62
Bromid	Br^{-}	(6,77)	(0,0847)	(0,0847)	-
Jodid	J^{-}	(Spur)	-	-	-
Fluorid	F^{-}	(111,76)	(5,882)	(5,882)	0,108
		192'593,03		5'403,30	

pH Wert 7,06 bie 20°C

Radioaktivität: keine (Befund von Dr. R. Müller, Kantonschem. Basel)

Physikalische Eigenschaften:

Temperatur 15,0°C, Dichte 1,2013 bei 20°C,

Millimolsumme 319'239,53

Aussehen: klar

Die in Klammern stehenden Werte wurden aus einer früheren Analyse von Prof. Dr. W.D. Treadwell übernommen.

Die Analyse wurde vom Laboratorium der Vereinigten Schweizerischen Rheinsalinen durchgeführt.

9.6. Anhang 3: Chemische Darstellung der Chlorsolelösung

Chlorlösungen in 2%-iger Sole

Die Untersuchungen über Einwirkung von freiem wirksamem Chlor in einer verdünnten Sole wurden mit Rheinfelden- und Reichenhaller ("Reichenhall 9") Solen durchgeführt. Die Solen wurden als 2%-ige Lösungen (umgerechnet auf die Gesamtmineralisation der Solen) im Münchner Leitungswasser (nach Auszehrung) mit neutralisierter Chlorstandardlösung versetzt. In beiden Fällen betrug die Konzentration an freiem wirksamem Chlor 2 mg/l.

	Rheinfelden	"Reichenhall 9"
Gesamtmineralisation:	319 g/kg	256 g/kg
NaCl:	310,5 g/kg- 97,2% der Gesamtmineralisation	249,8 g/kg - 97,6% der Gesamtmineralisation
Dichte 20°C	1,2013	1,195

Ausgezehrte 2%-ige Solen:

Die verdünnten Solen wurden bei Raumtemperatur mit einer neutralisierten Chlor-Stammlösung so versetzt, daß die Konzentration an freiem Chlor ca. 1,8 bis 2,0 mg/l Cl_2 betrug. Nach einer Stunde Stehenlassen lag die Chlorkonzentration beider verdünnten Solen etwas höher als 1 mg/l.
Die so behandelten Solen wurden über Nacht (mindestens 16 Std. lang) stehen gelassen und nach Zersetzung des übrig gebliebenen Chlors (durch UV-Bestrahlung) zur Herstellung der Versuchslösungen verwendet.

10. Untersuchungen mit Chlor-, Monochlor- und Chlorharnstoffwasser

Im letzten Teil meiner Arbeit sollte ich nun versuchen, Aussagen über chloriertes Badewasser, wie es in öffentlichen Freibädern vorhanden ist, zu machen. Zu diesem Zwecke arbeitete ich mit Frl. Slovak, Doktorandin in der Abteilung für Wasserchemie, zusammen.
Zu Anfang untersuchte ich eine Wasserprobe aus einem Münchner Freibad. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Kaninchen auf die im natürlichen Badewasser vorkommenden Konzentrationen an Reizstoffen nicht ansprechen. Auch bei längsten Anwendungszeiten zeigten sich keine Reaktionen. Für weitere Versuche wurden daher die wichtigsten einzelnen Badewasserbestandteile im Labor in höheren Konzentrationen hergestellt, als sie normalerweise im Badewasser vorkommen. Weiterhin wurde das Badewasser in seine einzelnen Bestandteile an Schadstoffen aufgespalten. Es wird vermutet, daß die Cl-Verbindungen von menschlichen organischen Aus- und Abscheidungen wie etwa Cl-Aminen oder Cl-Harnstoff in verstärktem Maße für Reizerscheinungen, die in chlorierten Wässern auftreten, verantwortlich zu machen sind. Das synthetische Badewasser wurde daher in drei Gruppen, nämlich reines chloriertes Leitungswasser, Cl-Amin und Cl-Harnstoff-Wasser aufgeteilt, und diese Gruppen einzeln untersucht.

10.1. Einleitung

Da unsere Schwimmbeckenwässer nicht, wie in der freien Natur unsere Seen, ständig mit frischem, keimfreien Wasser erneuert werden können, muß die seuchenhygienische Grundforderung nach Ausschaltung jeglichen Infektionsrisikos für den Badenden durch Zugabe desinfizierender Mittel erreicht werden. Darüber hinaus soll das Badewasser auch allgemein-hygienisch einwandfrei sein, d.h. im weitesten Sinne frei von Inhaltsstoffen und Eigenschaften, die eine Beeinträchtigung der Gesundheit, aber auch des Wohlbefindens des Badegastes bewirken könnten. Dieses Desinfektionsmittel muß eine ausreichend hohe Keimtötungsgeschwindigkeit aufweisen (Carlson u. Hässelbarth 3, 4) bzw. Viren

schon bei kurzer Einwirkungszeit inaktivieren. Außerdem muß ein konstanter Wirkungspegel über einen längeren Zeitraum aufrecht zu erhalten sein.

10.2. Darlegung der Problematik

Etwa seit 1920 (Kroke, 13) werden in der Badewasseraufbereitung überwiegend Chlor und Chlorverbindungen verwendet, die sich nunmehr über 50 Jahre zur Desinfektion von Schwimmbekkenwasser gut bewährt haben und praktisch bis heute noch nicht in nennenswertem Umfang durch andere Desinfektionsmittel ersetzt werden konnten. So sind nach den 1972 veröffentlichten Richtlinien für die Aufbereitung von Schwimmbeckenwasser (Arch Badw, 21), nur folgende Desinfektionsverfahren anerkannt und zugelassen:

10.2.1. Zugelassene Desinfektionsmittel

Chlorbleichlauge-Verfahren (Hypochlorit-Verfahren)
Unterchlorigsäure-Verfahren
Chlor-Chlordioxid-Verfahren
Hypochlorit-Verfahrung mit Chlorerzeugung aus Natriumchlorid durch Elektrolyse.

Die auf Chlor basierenden Verfahren führen jedoch bei unsachgemäßer Anwendung häufig zu Reizungen der Augenbindehaut (Conjunctivitis) und zu Affektionen der Schleimhäute im Nasen-Rachenraum. Darüber hinaus kommt es oft zur Bildung typischer und belästigender Geruchsstoffe, die unter dem Begriff Hallenbadgeruch bekannt sind. Es fehlt nicht an Versuchen, das Chlor wegen dieser unerwünschten Eigenschaften durch andere Desinfektionsmittel zu ersetzen. Jedoch besitzt Chlor und einige Chlorverbindungen neben der bekannten und ausgezeichneten Desinfektionswirkung auch ein starkes Reaktions- und Oxidationsvermögen, das im Aufbereitungsprozeß für den oxidativen Abbau organischer Badewasserbelastungstoffe einen wesentlichen Faktor darstellt, auf den nicht ohne weiteres verzichtet werden kann. Schon aus diesem Grunde ist eine Reihe anderer, immer wieder zur Diskussion stehender Desinfektionsmittel für die Badewasseraufberei-

tung überhaupt nicht oder nur in speziellen Verfahrenskombinationen geeignet.

10.2.2. Reaktion Cl_2 - H_2O

In Wasser gelöstes Chlor reagiert gemäß (1) und (2) unter Bildung von unterchloriger Säure und Salzsäure bzw. Hypochlorit und Chloridionen.

$$(1) \quad Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HOCL + H^+ + Cl^-$$

$$(2) \quad HOCL \rightleftharpoons H^+ + OCL'^-$$

Bei den in Schwimmbeckenwässern üblichen pH-Werten zwischen 7 und 8 und den Chlorkonzentrationen von nur einigen zehntel Milligramm bis wenigen Milligramm pro Liter liegt das Gleichgewicht der Reaktionsgleichung (1) weitgehend auf der rechten Seite; die Konzentration des nicht hydrolysierten Chlors ist deshalb im Badewasser äußerst gering und liegt mit Größenordnungen von 10^{-10} mol/l Cl_2 nur im Spurenbereich.

10.2.3. Freies wirksames Chlor

Gelöstes elementares Chlor, unterchlorige Säure und Hypochloritionen, deren Konzentrationsverhältnisse zueinander insbesondere vom pH-Wert abhängen, werden summarisch als "freies wirksames Chlor" bezeichnet, dem in erster Linie die keimtötende Wirkung zuzuschreiben ist.

10.2.4. Verschmutzung der Badewässer mit organischen Belastungsstoffen

Im Schwimmbeckenwasser reagiert das freie Chlor je nach Konzentrationsverhältnissen teilweise oder auch ganz mit anorganischen und organischen Verschmutzungsstoffen, die von den Badenden durch Abschilferungen vom Körper oder Ausscheidungen in das Wasser eingebracht werden. Für die Belastung eines Schwimmbekkenwassers mit organischen Substanzen gibt es Erfahrungswerte in der Literatur. So soll beispielsweise jeder Badegast ohne vorherige Seifenreinigung innerhalb kurzer Zeit 0,5 g organischer

Substanz von seiner Körperoberfläche an das Badewasser abgeben (Carlson, 5). Auch eine Harnabsonderung ist zu berücksichtigen, im Mittel eine Abgabe von 50 ml pro Badegast. Unter den organischen Bestandteilen des Harns macht der Harnstoff mehr als 85% der Trockenmasse aus. Die mehr oder weniger unfreiwillige Harnstoffabsonderung wird auf etwa 1-1,5 g pro Badegast geschätzt (Fuchs, 9, Quentin, 20). Der mittlere Verunreinigungseintrag während der Badezeit entspricht pro Person einer Menge organischer Substanz, die einen Kaliumpermanganatverbrauch von etwa 4g aufweist (Mood et al., 17).

10.2.5. Gebundenes wirksames Chlor

Insbesondere die stickstoffhaltigen Belastungsstoffe, wie Harnstoff, Kreatinin und Ammoniak, können Chlor- Stickstoffverbindungen bilden, in denen das Chlor noch ein gewisses Maß an oxidierenden und desinfizierenden Eigenschaften besitzt. Diese Verbindungen werden unter dem Sammelbegriff "gebundenes wirksames Chlor" zusammengefaßt.

10.2.6. Reizung durch Chlor

Für die häufig auftretenden Reizwirkungen und Geruchsbelästigungen in gechlortem Badewasser werden einerseits zu hohe Chlorkonzentrationen verantwortlich gemacht, doch sind die Angaben in der Literatur sehr widersprüchlich. Während einige Autoren bereits bei 0,7 mg/l freiem Chlor Reizerscheinungen an den Augen von Schwimmern beobachteten, wird an anderen Stellen berichtet, daß selbst bei Konzentrationen von über 2 mg/l Chlor keinerlei durch Reizung hervorgerufene Veränderungen an den Augen festzustellen waren. Mood et al., (17),der mit Hilfe einer Schwimmermannschaft der Universität Yale die Einwirkung von freiem Chlor auf die Bindehaut der Augen untersuchte, hat sich dabei auf zwei verschiedene Chlorkonzentrationen (0,05 und 0,5 mg/l Cl_2) bei pH 7 und bei pH 8 beschränkt. Ausgewertet wurde eine Reihe subjektiver Beschwerden und objektiver Veränderungsmerkmale an den Augen. Mit erhöhtem Chlorgehalt nahmen insbesondere bei pH 7 zwar die subjektiv empfundenen Beschwerden der

Schwimmer deutlich zu, ein Zusammenhang zwischen Rötung der Bindehaut und dem Chlorgehalt bzw. dem pH-Wert konnte jedoch nicht festgestellt werden. Der Gehalt an gebundenem Chlor lag bei diesen Untersuchungen im Bereich einiger Hundertstel Milligramm pro Liter und blieb außer Betracht.

10.3. Stickstoffverbindungen im Badewasser

Seit längerem wird auch vermutet, daß die als "gebundenes Chlor" bezeichneten chlorhaltigen Stickstoffverbindungen die eigentliche Ursache für die Reizerscheinungen und den typischen Hallenbadgeruch bei gechlortem Schwimmbeckenwasser sind. Diese Vermutung basiert jedoch offensichtlich nur auf vereinzelten Beobachtungen. Als Beispiel sei Voss (24) zitiert, der berichtet, daß bei frisch eingefülltem Schwimmbeckenwasser selbst 5 mg/l freiem Chlor keine Geruchsbelästigungen und Reizerscheinungen auftraten,während nach dreitägigem Badebetrieb mit laufender Zunahme des gebundenen Chlors auch Chlorgeruch und Augenreizungen zu beobachten waren. Es findet sich in der Literatur eine ganze Reihe ähnlicher Hinweise; eine systematische Untersuchung einer unterschiedlichen Reizintensität des Chlors und verschiedener Chlorstickstoffverbindungen im Badewasser wurde jedoch nicht durchgeführt.

Meine Aufgabe war es nun, die Frage eines möglichen Unterschiedes in der Reizintensität zwischen freiem und gebundenem Chlor im Tierversuch zu überprüfen.

Die Bildung von gebundenem Chlor im Schwimmbeckenwasser steht in ursächlichem Zusammenhang mit den stickstoffhaltigen Belastungsstoffen, die von den Badegästen, wie beschrieben, an das Wasser abgegeben werden. Nach Hässelbarth (10) liegt die pro Badegast in das Wasser eingetragene Gesamtmenge an gebundenem Stickstoff bei 0,8 bis 1 g. Einen Anhaltspunkt über die Art der aus der Haut eluierbaren Stickstoffverbindungen gibt eine Zusammenstellung (White, 27) über den durchschnittlichen Stickstoffgehalt des Schweißes und seine Verteilung auf die vorherrschenden Stickstoffverbindungen:

Stickstoffverbindungen	Stickstoffgehalt im Schweiß mg/l	Anteil am Gesamt-N in %
Harnstoff- N	682	69,0
Ammoniak- N	176	17,8
Aminosäuren- N	45	4,6
Kreatinin- N	7	0,7
Stickstoff anderer Verbindungen	79	7,9
Gesamt- N	989	100,0

10.4. Chloramine

Obwohl über 80% des Gesamtstickstoffes im Harn in Form von Harnstoff vorliegen und der Ammoniakgehalt demgegenüber mit ca. 5% verhältnismäßig gering ist, finden sich im Badewasser häufig beachtliche Ammoniakkonzentrationen, die sich offensichtlich erst sekundär, z.B. durch enzymatisch katalysierte Hydrolyse, aus Harnstoff bilden.

Die Frage, welche Chlor- Stickstoffverbindungen sich im Schwimmbeckenwasser bilden, ist weder einfach noch generell zu beantworten, da die Reaktionen zwischen Chlor und den stickstoffhaltigen Belastungsstoffen sowohl vom pH-Wert beeinflußt werden, als auch in hohem Maße von den Konzentrationsverhältnissen der Reaktionspartner abhängen. Darüber hinaus handelt es sich bei Chlor- Stickstoffverbindungen im allgemeinen um Substanzen, die zu weiteren Reaktionen fähig sind und deren Stabilität nur in ganz bestimmten Bereichen gegeben ist. So ist z.B. nach Palin (18) das Monochloramin bei überschüssigem Ammoniak im pH-Bereich von 6 bis 10 stabil, während das Dichloramin nur in sauren pH-Bereichen zwischen 3,5 und 7 existent ist; bei pH-Werten um 7 entsteht Dichloramin nur noch in Spuren. Wohl wurde von einigen Autoren das Auftreten von Dichloramin bei den neutralen

bis schwach alkalischen Bereichen des Schwimmbeckenwassers beschrieben. Die angewandten Analysenmethoden mit o-Tolidin oder N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin (DpD) sind jedoch nicht stoffspezifisch. So konnte Lomas (16) nachweisen, daß z.B. Monochlorkreatinin bei derartigen Untersuchungen Dichloramin vortäuschen kann. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Harnstoff, der in Abhängigkeit von den Konzentrationsverhältnissen und dem pH-Wert mehr oder weniger stabile Chlorharnstoffverbindungen bilden kann. Über die Reaktionen des Kreatinins sowie verschiedener Aminosäuren mit Chlor und über die Stabilität ihrer Chlorsubstitutionsproduktes im Schwimmbeckenwasser ist bisher noch wenig Konkretes bekannt geworden.

Um bei unseren Untersuchungen eindeutige Voraussetzungen zu schaffen, haben wir, wie von Eichelsdörfer et al. (8) beschrieben, auf Schwimmbeckenwasser verzichtet und Testlösungen mit definierten Mengen an freiem Chlor, an Monochloramin (als potentiellem Hauptbestandteil des gebundenen Chlors im Badewasser) und an Monochlorharnstoff verwendet, da Harnstoff sicher zu den Hauptbelastungsstoffen im Badewasser zählt. Für die Bestimmung des Nullwertes und zum Ansetzen der Testlösungen wurde wiederum Münchner Leitungswasser verwendet, das mit 17 Deutsche Härtegrade eine mittlere Mineralisation aufweist und praktisch völlig frei von organischen Stoffen ist.

Die Herstellung der Testlösungen mit verschiedenem Gehalt an freiem wirksamen Chlor erfolgte durch entsprechende Verdünnung einer mit NaOH neutralisierten Chlorwasser-Stammlösung mit ausgezehrtem Leitungswasser.

Die Lösungen mit Monochloramin wurden durch langsame Zugabe von verdünntem Chlorwasser zu einer Ammoniumchloridlösung im molaren Verhältnis Chlor : Stickstoff von 1 : 1,25 hergestellt. Die pH-Werte der Lösungen waren auf den pH-Wert des Münchner Leitungswassers von ca. 7,5 eingestellt. Durch fraktionierte Trennung der einzelnen Formen des gebundenen Chlors nach der N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin-Methode (DpD-Methode) von Palin (19) und durch Summenbestimmung des Gesamtchlorgehalts konnte festgestellt werden, daß die Testlösungen praktisch nur Monochloramin und kein freies Chlor enthielten. Darüber hinaus wurden

höher konzentrierte Testlösungen (ca. $5 \cdot 10^{-4}$molar) spektroskopisch untersucht. Da sich die UV-Spektren von Monochloramin (max 243nm) und Dichloramin (max 297nm) hinreichend gut unterscheiden (Palin, 18, Lomas, 16), konnte sichergestellt werden, daß die Lösungen ausschließlich Monochloramin enthielten.

10.5. Monochlorharnstoff

Bei den Versuchslösungen mit Monochlorharnstoff mußten zunächst konzentrierte Monochlorharnstoff-Stammlösungen dargestellt werden, da die Reaktion zwischen Harnstoff und Chlor in verdünnten wäßrigen Lösungen sehr langsam und auch bei Überschuß von Harnstoff nicht quantitativ verläuft. Zur Darstellung einer konzentrierten Monochlorharnstofflösung wurde unter Kühlung unverdünntes und nicht neutralisiertes Chlorwasser (ca. $2 \cdot 10^{-2}$molar) zum gleichen Volumen einer Harnstofflösung zugegeben, deren molare Harnstoffkonzentration etwa 10% über der des Chlorwassers lag. Die Monochlorharnstofflösung wurde dann unmittelbar vor den Versuchen durch entsprechende Verdünnung einer frisch präparierten Chlorharnstoff-Stammlösung mit ausgezehrtem Münchner Leitungswasser hergestellt. Der Gehalt an gebundenem Chlor wurde mittels der DpD-Methode nach Palin (19) ermittelt. Die UV-spektrometrischen Untersuchungen zeigten, daß neben Monochlorharnstoff (max. 200nm und 244nm) Dichlorharnstoff (max. 205,5 nm) nur noch im Spurenbereich vorgelegen haben könnte (Samples 22). Um den Einfluß unterschiedlicher pH-Werte auszuschließen, wurden alle bei den Untersuchungen verwandten Testlösungen auf den pH-Wert des Münchner Leitungswassers eingestellt, das auch zur Bestimmung der Blindwerte verwendet wurde.

10.6. Ergebnisse

10.6.1. Reines Cl-Wasser

Die erste Versuchsreihe wurde mit reinem, nur chloriertem Leitungswasser durchgeführt. In diesem Wasser waren keine Anteile an Cl-Aminen oder Cl-Harnstoff enthalten. Dieses Testwasser sollte einem frisch angesetztem Badewasser entsprechen. Untersucht wurde mit aufsteigenden Versuchskonzentrationen, begonnen bei 2mg/l Cl gesamt. Ein positives Ergebnis im Sinne einer Rötung stellte sich erst bei 20 mg/l Cl heraus. Alle darunterliegenden Konzentrationen, die in aufsteigender Reihenfolge (2, 4, 8, 16 mg/l) getestet wurden, zeigten keine Reaktion; sie wurden wie normales Leitungswasser hingenommen. Ein für eine vergleichende Messung brauchbare Rötung der Stärke 2 stellte sich erst bei 20 mg/l Cl ein (s. Abb. 14).

10.6.2. Cl-Amine

Als nächstes wurden die Lösungen mit reinen Cl-Aminen untersucht:
Eine Rötung der Stärke 2, entsprechend 20 mg/l Cl, ergab sich bereits bei einer Konzentration von 4 mg/l Cl-Aminen (s. Abb. 8). 5 mg/l Cl-Amine ergaben schon eine Rötung, die deutlich auf die etwas derbere Nickhaut übergriff (s. Abb. 9). 3 mg/l Cl-Amine zeigten erst bei längerer Anwendungszeit, als der zum Vergleich herangezogenen Stunde, eine Rötung der Stärke 2. Bei einer Stunde ergab sich nur eine schwache Rötung, die jedoch für eine genaue Bestimmung nicht genügend objektiv erfaßbar war (s. Abb. 7).

10.6.3. Cl-Harnstoff

Als dritter Badewasserbestandteil wurde der Cl-Harnstoff untersucht:
Cl-Harnstoff zeigte sich weniger aggressiv als die Cl-Amine, jedoch immer noch stärker reizend als reines Cl-Wasser. Eine Lösung von 10 mg/l Cl-Harnstoff ergab eine Reizung der Stärke 2 (s. Abb. 10). Niedrigere Lösungskonzentrationen zeigten bei einer

Stunde noch keine Rötung; diese trat erst bei längerer Einwirkzeit auf. Höhere Konzentration, z.B. 12 mg/l ergaben eine stärkere Rötung, die jedoch nicht so schnell auf die Nickhaut übergriff wie dies bei den Cl-Aminen der Fall war (s. Abb. 11).

Abb. 7
3mg/l Mono-Cl-Amine
Versuchsdauer 1 Std.
Abszisse: Nummer der Versuchstiere
Ordinate: Reizstärke der Versuchslösung

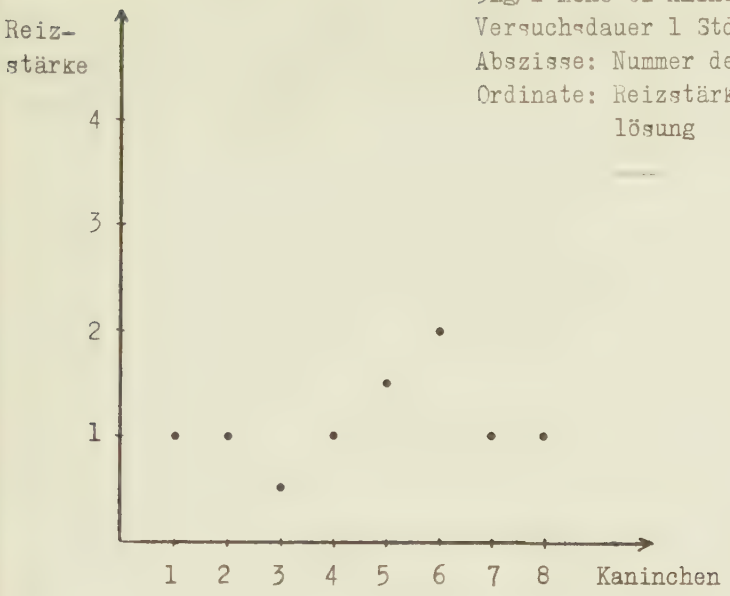


Abb.8
4mg/l Mono-Cl-Amine
Versuchsdauer 1 Std.
Abszisse: Nummer der Versuchstiere
Ordinate: Reizstärke der Versuchslösung

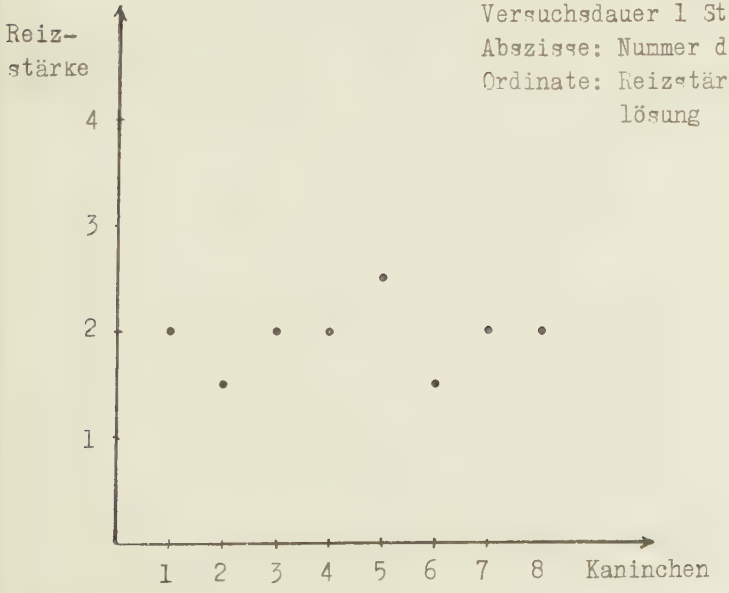


Abb. 9
5 mg/l Mono-Cl-Amine
Versuchsdauer 1 Std.
Abszisse: Nummer der Versuchstiere
Ordinate: Reizstärke der Versuchslösung

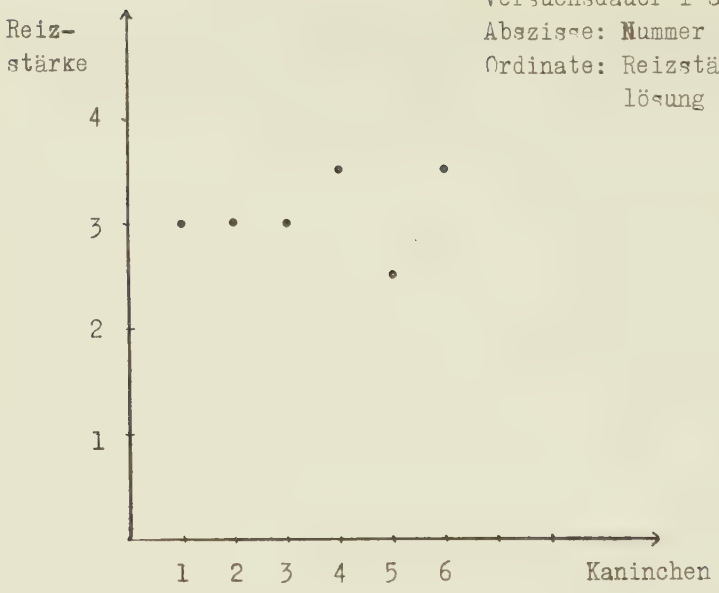


Abb. 10
10 mg/l Cl-Harnstoff
Versuchsdauer 1 Std.

Abszisse: Nummer der Versuchstiere
Ordinate: Reizstärke der Versuchslösung

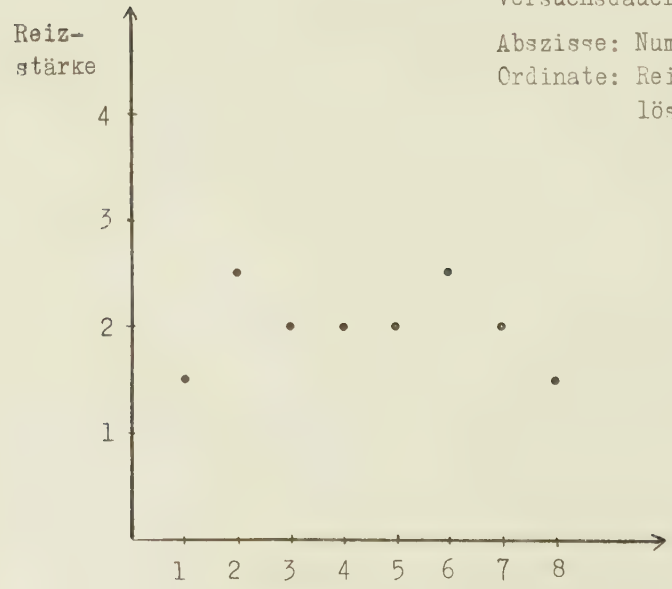
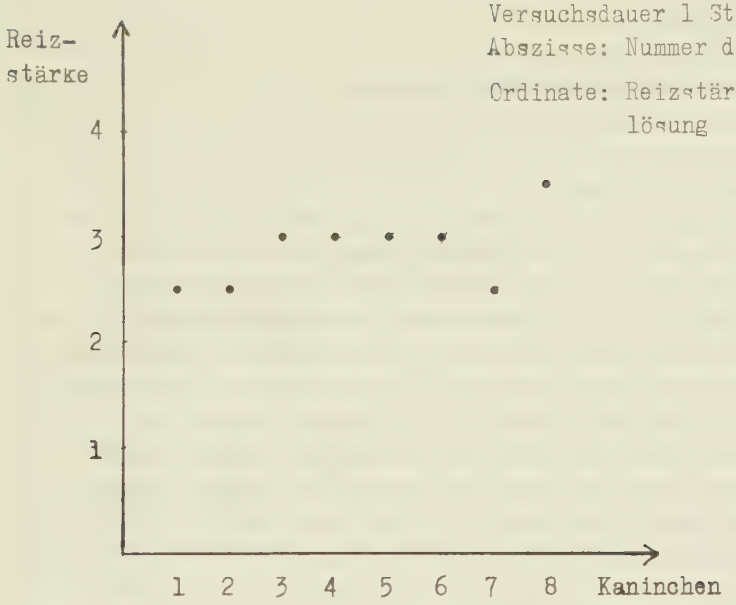


Abb. 11
12 mg/l Cl-Harnstoff
Versuchsdauer 1 Std.
Abszisse: Nummer der Versuchstiere
Ordinate: Reizstärke der Versuchslösung



10.8. Ergebnisvergleich und Diskussion

Im letzten Teil meiner Arbeit stellte sich die Frage einer vergleichenden Beurteilung der drei Substanzen. Da keine festen Konzentrationen vorgegeben waren, konnte die Beurteilung nach der im ersten Teil unter Punkt 1. diskutierten Methode vorgenommen werden. Mit steigender Konzentration der 3 Testlösungen wurden 3 Reizungskurven ermittelt und aus diesen über einen bestimmten Reizungspunkt (in diesem Fall ein konstanter Rötungsgrad) rückwirkend auf die Reizstärke der Testlösung geschlossen (S. Abb. 7 - 13). Die einzige Schwierigkeit dieser Methode liegt in der exakten Bestimmung und damit in der konstanten Reproduzierbarkeit dieses Vergleichspunktes. Wie in Kapitel 9 bereits ausgeführt, war auch bei diesen Versuchsreihen derjenige Punkt der geeignetste, bei dem die erste eindeutige, objektiv nachweisbare, Rötung auftrat. Alle darunter oder darüberliegenden Reizungsgrade waren einer gewissen subjektiven Beurteilungsbreite unterworfen und konnten dahernicht mehr eindeutig zu einer vergleichenden Beurteilung herangezogen werden. In meiner Reizstärkeneinteilung entspricht dieser Punkt der Reizstärke 2.

Vergleicht man nun die drei Hauptvertreter der Bestandteile von chloriertem Badewasser, so zeigt sich eindeutig ein starker Unterschied in ihrer Reizstärke. Geht man wie beschrieben bei konstanter Einwirkzeit von einer einheitlichen Reizung der Stärke 2 aus, so ergibt sich eine sehr unterschiedliche Konzentration von Gesamt-Cl, welche in der jeweiligen Bindung die gleiche Rötung ergibt. 20 mg/l Cl in Leitungswasser gelöst entsprechen 10 mg/l Cl als Cl-Harnstoff entsprechen 4 mg/l Cl als Cl-Amine (S. Abb. 14-17b). Daraus ergibt sich, daß Cl-Amine circa 5-fach so stark reizend wirken wie Cl allein und daß Cl-Harnstoff ungefähr doppelt so stark reizt wie wiederum Cl allein. Aufgrund der Versuche könnte man also sagen, daß im benutzten Badewasser eine starke Reizwirkung von Cl-Aminen ausgeht. Diese Cl-Amine bilden sich wahrscheinlich aus den Abscheidungen des menschlichen Körpers, wie z.B. abgeschilferten Zellen der Epidermis, und häufen sich mit steigender Benützung desselben Was-

sers stark an. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der empirischen Erkenntnis, daß alte, häufig benutzte chlorierte Badewässer stärker reizend wirken als frisch -eingelassene, saubere Badewässer. Ähnlich verhält sich Cl-Harnstoff. Auch hier tritt mit stärkerer Verschmutzung die erhöhte Reizwirkung des Cl-Harnstoffes in den Vordergrund, wobei jedoch beachtet werden muß, daß das Reaktionsgleichgewicht zu Ungunsten des Cl-Harnstoffs besteht, so daß ein nur geringer Teil des Harnstoffes mit Chlor eine Bindung eingeht. Diese Tatsache kann jedoch durch die zum Teil erheblichen Harnstoffkonzentrationen bei älteren Badewässern wiederum ausgeglichen werden. Betrachtet man einmal die absoluten Konzentrationswerte genauer, so fällt als weitere Tatsache die relativ hohe Konzentration von reinem Chlor auf, die eine Rötung erzeugt. Reines chloriertes Wasser scheint also, so lange es frisch ist, keine allzu stark reizenden Eigenschaften zu besitzen. Diese erlangt es erst durch nachträgliche Verschmutzung, wie z.B. durch die untersuchten Cl-Amine und -Harnstoffe. Faßt man die Werte zu einer Tabelle zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

Abb. 14: Vergleich der Reizwirkung von Chlor-, Chloramin- und Chlorharnstofflösungen auf die Augenbindehaut von Kaninchen

	freies Chlor in mg/l Cl_2	Chloramine in mg/l Cl_2	Chlorharnstoff in mg/l Cl_2
keine Reaktion	0 - 8	0 - 2	0 - 6
unsichere Reaktion	16	3	
deutliche Reaktion	20	4	10
sehr deutliche Reaktion		6	12

Betrachtet man die Ergebnisse meiner Untersuchungen im Hinblick auf den praktischen Anwendungsbereich im Schwimmbadbetrieb, so kann man folgende Forderungen für eine möglichst reizfreie Wasserbeschaffenheit aufstellen:

1. Nicht nur aus seuchenhygienischen Gründen sollte das Wasser möglichst oft erneuert werden, sondern auch um die stark reizenden Anteile an Cl-Aminen und Cl-Harnstoff möglichst niedrig zu halten.

2. Sollte eine häufigere Erneuerung nicht möglich sein, müßten geeignete Filteranlagen speziell für Cl-Amine, wenn möglich auch für Cl-Harnstoff, in die Umwälzanlage des Schwimmbades eingebaut werden.

3. Um die Cl-Amin-Bildung zu verhindern, müßte eine vorherige Reinigung aller Badender durch Duschen gewährleistet sein.

Bei einer lückenlosen Anwendung dieser Forderungen könnte die in manchen chlorierten Schwimmbädern erhebliche Schleimhautreizung um ein vielfaches vermindert werden.

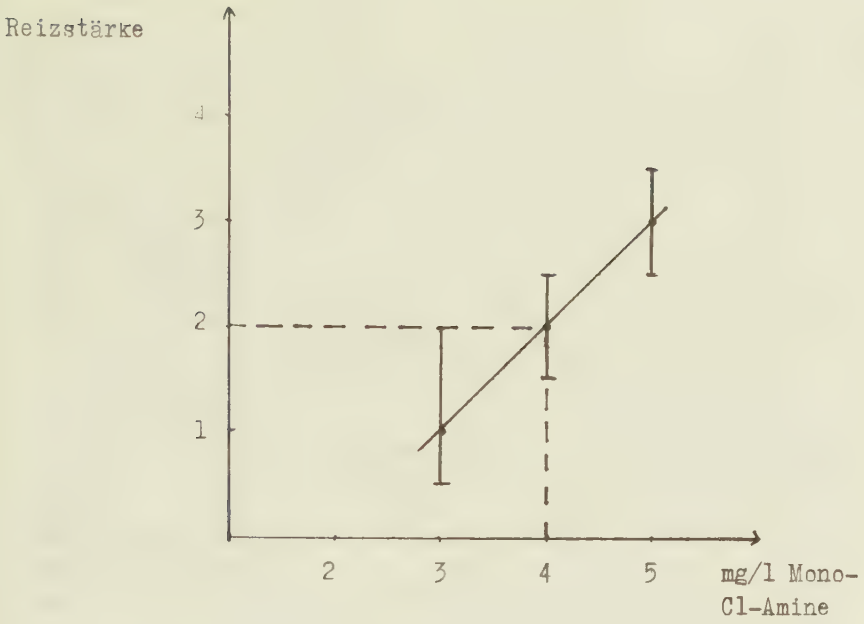


Abb. 12

Durchschnittliches Ergebnis der Reizuntersuchung mit Mono-Cl-Aminwasser bei konstanter Zeit von 1 Std.

Abszisse; Stärke der Versuchslösung in mg/l

Ordinate: Reizstärke der Versuchslösung

I : Maximale Streuung der Versuchsergebnisse

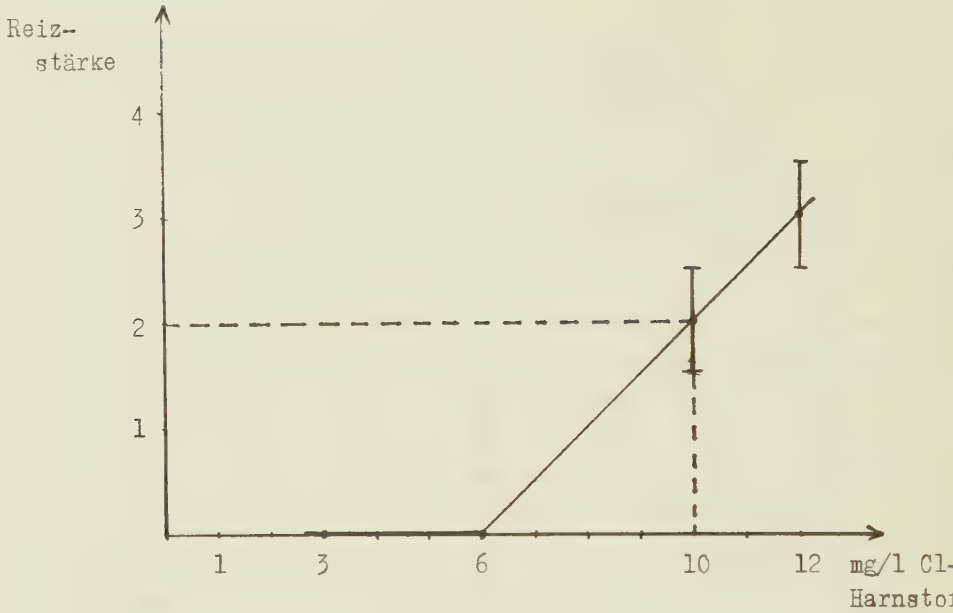


Abb. 13

Durchschnittliches Ergebnis der Reizuntersuchung mit Cl-Harnstoff bei konstanter Zeit von 1 Std.

Abszisse: Stärke der Versuchslösung in mg/l

Ordinate: Reizstärke der Versuchslösung

I : Maximale Streuung der Versuchsergebnisse

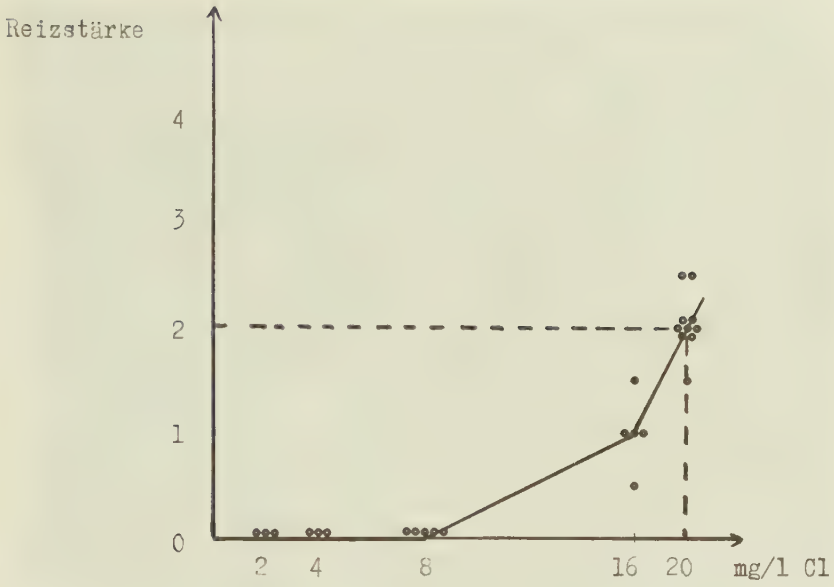


Abb. 14

Ergebnis der Reizuntersuchung mit reinem Cl-Wasser bei konstanter Zeit von 1 Std.

Abszisse: Stärke der Versuchslösung in mg/l

Ordinate: Reizstärke der Versuchslösung

Abb. 15 - 17
Bilderbeispiele der gefundenen Reizstärke gegen Nullwert (Leitungswasser), Versuchsdauer 1 Stunde.
Abb. 15a Kaninchen 6, Nullwert.

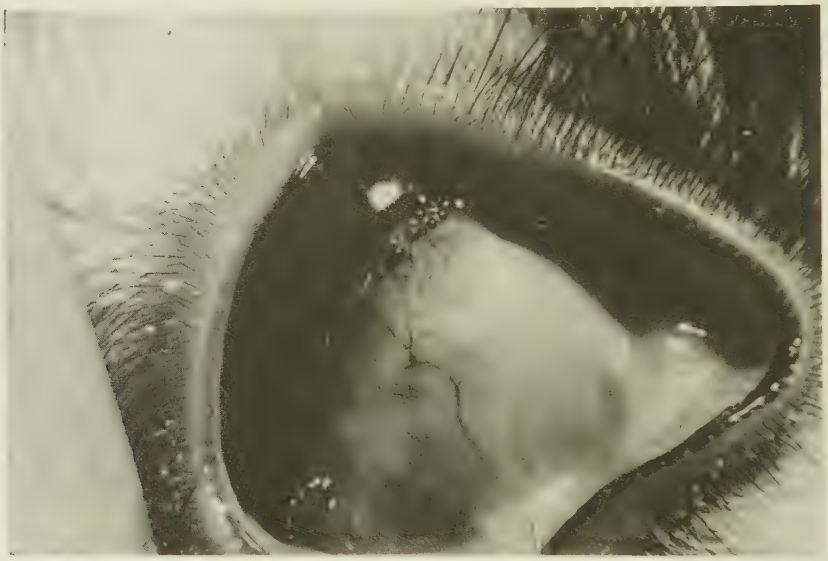


Abb. 15b Kaninchen 6, 20mg/l Cl-Wasser

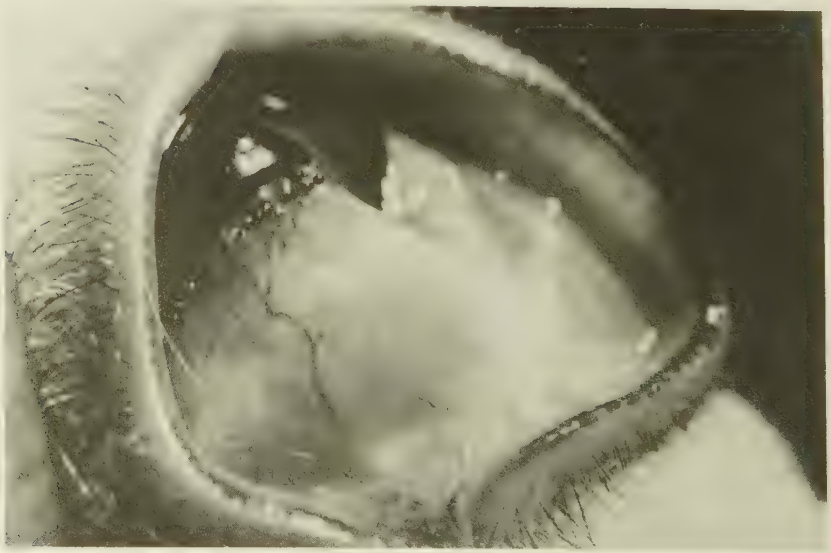


Abb. 16a Kaninchen 7 Nullwert

Abb. 16b Kaninchen 7, 4mg/l Cl-Amine

Abb. 17a Kaninchen 1, Vollwert

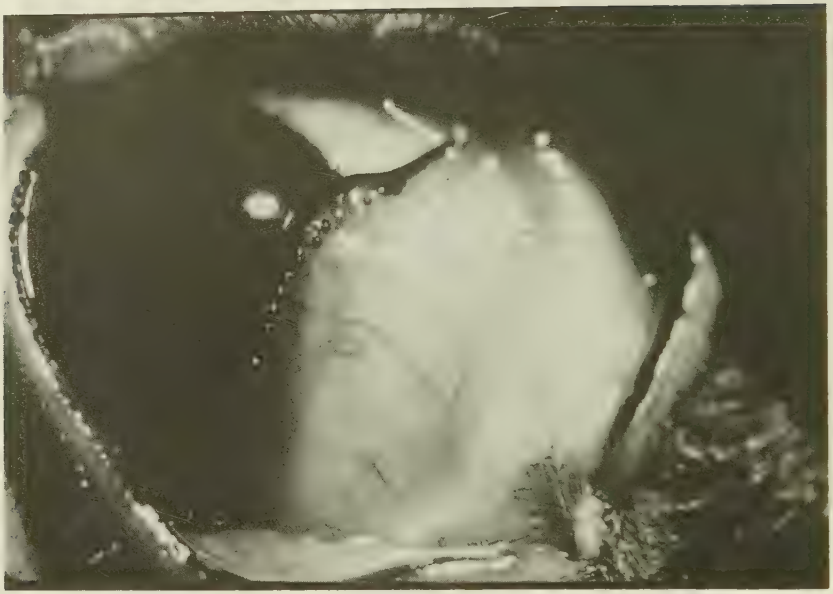
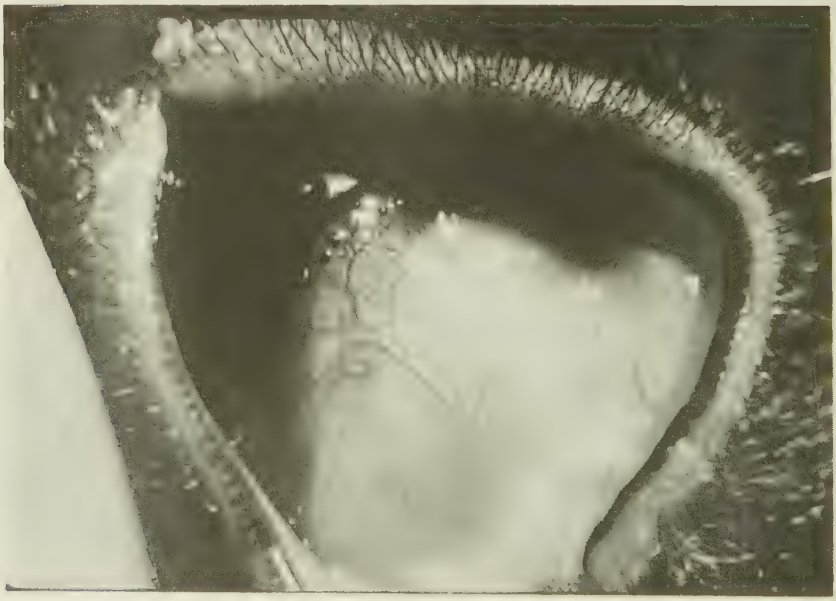


Abb. 17b Kaninchen 2, 10 mg/l 2-Harnstoff



11. Allgemeine Diskussion der Arbeitsmethode

Zum Schluß noch einige Worte über die Arbeitsmethode.
Die Technik nach Allgayer (1) und Korzinek (12) hat sich im großen und ganzen als recht brauchbar erwiesen. Die Operationstechnik ist einfach und schnell durchzuführen. Bei exakter Schlauchführung ist mit keiner allzugroßen Beeinträchtigung der normalen Augenverhältnisse, speziell der Schleimhautbeschaffenheit zu rechnen. Das einzige Problem besteht in der exakten Erfassung der Reizung. Bei nicht genügender Übung können sich hier durchaus Fehler einstellen, die eine nachträgliche, exakte Beurteilung beeinträchtigen können (Fototechnik, genaue Einstellung gleicher Schleimhautbezirke, Lichtreflektionen auf der gekrümmten Cornea). Jedoch bei Hinzunahme der subjektiven Eindrücke, die im Verlauf der Versuchsreihen gewonnen werden, wie etwa der Gesamteindruck des Auges, kann eine genügend fein abgestufte Aussage durchaus gemacht werden, die eine exakte Beurteilung der Reizverhältnisse erlaubt.
Zuletzt noch einige Worte über die Kaninchen als Versuchstiere. Kaninchen sind sehr kreislauflabil. Sie sind daher schwer zu anästhesieren. Dieser Nachteil wird jedoch durch ihre bemerkenswerte Ruhe während des Versuchsablaufes ausgeglichen. Ein gegen ihre Wahl als Versuchstiere eventuell entscheidenderes Kriterium ist die nach meinen Erfahrungen festgestellte höhere Widerstandsfähigkeit des Auges gegen schädliche Umwelteinflüsse. Betrachtet man die z.B. bei reinem Cl-Wasser als reizend gefundene Menge von 20 mg/l Cl und vergleicht sie mit normalen Schwimmbadchlorierungsmengen, so ergibt sich doch ein gewisser Unterschied. Auch wenn diese Tatsache an den gefundenen absoluten Reizungsdifferenzen nichts ändert, sollte sie bei Übertragung auf menschliche Verhältnisse nicht unberücksichtigt bleiben.

12. Zusammenfassung

1. Es ist für die Medizin von großem Interesse, genaue Daten über die Reizschwelle von Schleimhäuten zu erhalten. Speziell die Frage der Chlorung von Badewässern ist hier von besonderer Bedeutung, da bis heute Schleimhautreizungen aufgrund des Chlors ein nicht beherrschtes Problem der Schwimmbad-hygiene darstellen.

2. In meiner Arbeit untersuchte ich:
   a die Reizstärke der Wässer dreier ehemaliger Braunkohlegruben
   b die Reizgrenze einer Solelösung (Rheinfeldner Sole)
   c das Reizverhältnis von freiem wirksamen Chlor zu an Stickstoff gebundenem Chlor.

3. Zur Durchführung der Untersuchung benutzte ich die von Allgayer und Korzinek (1, 12) entwickelte Methode. Die Untersuchungen wurden an Kaninchen durchgeführt. Den Tieren wurde subcutan ein Silikonschlauch so eingepflanzt, daß dieser im unteren Conjunctivalsack des Auges zu liegen kam, ohne diesen jedoch zu reizen. Die zu untersuchenden Flüssigkeiten konnten sodann über den am Ohr austretenden Schlauch problemlos infundiert werden.

4. Die Auswertung der Reizerscheinungen erfolgte mit Hilfe von Dia-Farbfotografien gegen Nullwert (Münchner Leitungswasser). Zusätzlich wurden subjektive Empfindungen berücksichtigt.

5. Durch die Versuche konnte experimentell nachgewiesen werden, daß
   a die Wässer der drei Braunkohleseen Edelmannweiher, Knappensee und Nordsee, sehr unterschiedliche Reizintensitäten aufweisen;
   b die Reizgrenze der Rheinfeldener Sole bei Kaninchen zwischen 2% und 3% liegt;
   c an Stickstoff gebundenes Chlor (Cl-Amin und Cl-Harnstoff) zu freiem wirksamen Chlor ein Reizverhältnis von 5:2:1 aufweist, und damit erheblich reizintensiver als freies wirksames Chlor ist.

13. Literaturverzeichnis

1. Allgayer, B.: Erprobung von Methoden zur Bewertung der Verträglichkeit von Flüssigkeiten an der Conjunctiva des Kaninchenauges. Med. Diss. Univ. München 1977

2. Brock, N.: Zur Frage der antiphlogistischen Wirkung von Azulen im Tierversuch. Archiv für exper. Pathologie und Pharmakologie 233.bd. 5 Heft, S. 450-464 1954

3. Carlson, S. und Hässelbarth, U.: Das Verhalten von Chlor und oxidierend wirkenden Chlorsubstitutionsverbindungen bei der Desinfektion von Wasser. Jahrb. Vom Wasser 35, 266-283 1968

4. Carlson, S. und Hässelbarth, U.: Die Erfassung der desinfizierenden Wirkung gechlorten Schwimmbadwässer durch Bestimmung des Redoxpotentials. Arch. Hy. 152, 309-320 1968

5. Carlson, S.: Zur Hygiene der Freibadewässer und öffentlichen Schwimmbäder. Arch. Badew. 20 146 1967

6. Draize, J.H. und Woodard, G.: Methods for the Study of Irritation and Toxicity of Substances Applied Topically to the Skin and Mucous Membrans. J. of Pharmacology and Exp. Therapeutics 82, 377-390 (1944)

7. Documenta Geigy: Wissenschaftliche Tabellen. J. R. Geigy AG, Pharmazeutische Abteilung, Basel, 1960

8. Eichelsdörfer, D.
Dirnagl, K.
Slovak, J.
Schmid, K.:
Zur Reizwirkung (Conjunctivitis) von Chlor und Chloraminen im Schwimmbeckenwasser.
Vom Wasser, 45 1975

9. Fuchs, J.:
Chlorung von Schwimmbadewasser.
Chemiker-Ztg. 86, S. 76 1962

10. Hässelbarth, U.:
Wasserhygiene in Schwimmbecken.
Arch. Badew. 21, 40-43 1968

11. Kleinberg, J.
Tecotzky, M.
Audrieth, L.F.:
Absorption Spectrum of Aqueous Monochloramin Solutions.
Anal. Chem. 26 1388-1389 1972

12. Korzinek, P.:
Entwicklung einer Methode zur Prüfung der Schleimhautverträglichkeit von Mineralwässern durch pertubierte Einwirkung auf die Conjunctive des Kaninchens.
Med. Diss. Univ. München 1977

13. Kroke, R.:
Übersicht zur Chlorung und Aufbereitung des Schwimmbeckenwassers.
Arch. Badew. 25, 702-738 (1972) und 26, 5-37 (1973)

14. Landsteiner, K. und
Jackobs, J.:
Studies of Skin Sensitisation.
J. Expt. Med., S. 643 1935

15. Leydhecker, W.:
Grundriß der Augenheilkunde.
Springer-Verlag Hamburg, S. 60 1975

16. Lomas, P.D.R.:
The Combined Residual Chlorine of Swimming Water.
J. Assoc. Pub. Analysts, 5, 27-36 1967

17. Mood, E.W.
Clark, C. C. und
Gelperin, A.: The Effect of Available Residual Chlorine and pH upon the Eyes of Swimmers.
Am. J. Hyg. 54, 144-149 1972

18. Palin, A. T.: A Study of the Chlorderivatives of Ammonia and Related Compounds, with Special Reference to their Formation in the Chlorination of Natural and Polluted waters.
Water and Water Engineering 54,
151 - 159, 189 - 200, 248 - 256
1950

19. Palin, A. T.: Methoden zur Bestimmung des im Wasser vorhandenen freien und gebundenen wirksamen Chlors, Chlordioxid und Chlorits, Broms, Jods und Ozons.
Arch. Badew. 25, 543-547 1972

20. Quentin, K.E.: Schwimmbeckenwasserhygiene aus internationaler Sicht.
Arch. Badew. 23, S. 553 1970

21. Richtlinien zur Wasseraufbereitung für Schwimmbecken
Arch. Badew. 25, 521-535 1972

22. Samples, W.R.: A Study on the Chlorination of Urea.
Dissertation, Harward University
Cambridge, Massachusetts, 1959

23. Schwartz, L. und
Peck, S.M.: Studies of Eye Irritation in Rabbits.
Publik Health Reports 59, S. 546
1944

24. Voss, H.: Die Chlorung von Schwimmbeckenwasser und der Nachweis von wirksamen Chlor.
Arch. Badew. 19, 47-49 1966

25. Waldeyer, A.: Anatomie des Menschen II. Teil
S. 189 - 200 1970

26. Weil, D.: Bildung und Wirkungsweise der Chloramine bei der Trinkwasseraufbereitung.
Dissertation, Technische Universität
München, 1974

27. Withe, G.C.: Handbook of Chlorination. I. Auflage.
Van Nostrand Reinhold Company,
New York 1972

Für die Überlassung des Themas danke ich Herrn Prof. Dr. Drexel und Diph. Phys. Dir. Dirnagl. Letzterem danke ich besonders für die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung der Versuche.

Weiterhin danke ich allen übrigen Mitarbeitern des Instituts für Medizinische Balneologie und Klimatologie, sowie besonders Herrn Prof. Dr. Eichelsdörfer und Frl. Diph.Chem. Slovak vom Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität München für ihre tatkräftige Unterstützung.

Lebenslauf

Klaus Schmid

geboren am	22. 9. 1950
Eltern	Karl Schmid Dr. Irmintraut Schmid geb. Aubele
Schulen	Volksschule in Warngau, Obb. Gymnasium in München
Abitur	Gisela-Gymnasium 1970
Studium	Ludwig Maximilians-Universität München 1970 - 1977
Abschluß	Staatsexamen der Zahnmedizin 1977
Berufsausübung	Wiss. Assistent an der Zahnklinik München